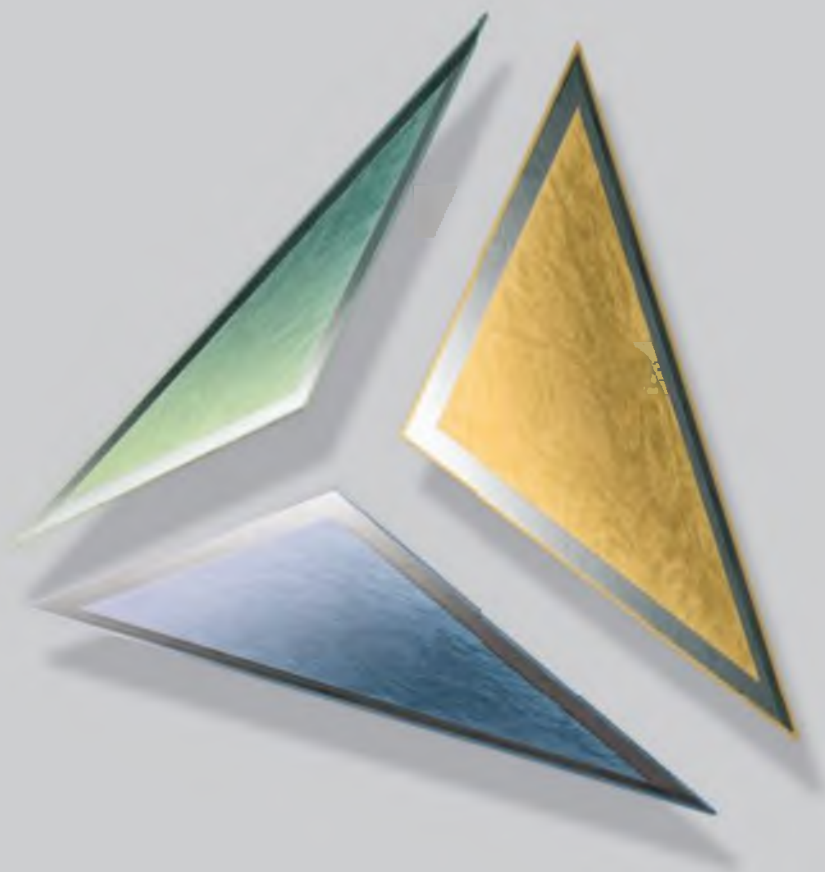


VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM



QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL

decimoprimer edición

BROWN

LEMAY

BURSTEN

MURPHY

Tabla periódica de los elementos

Grupos principales												Grupos principales						
1A 1												8A 18						
1	1 H 1.00794	2A 2										3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	2 He 4.002602	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012182	Metales de transición										5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.998403	10 Ne 20.1797
3	11 Na 22.989770	12 Mg 24.3050	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10		1B 11	2B 12	13 Al 26.981538	14 Si 28.0855	15 P 30.973761	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955910	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938049	26 Fe 55.845	27 Co 58.933200	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.92160	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.293
6	55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.33	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.96655	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98038	84 Po [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	103 Lr [262.11]	104 Rf [261.11]	105 Db [262.11]	106 Sg [266.12]	107 Bh [264.12]	108 Hs [269.13]	109 Mt [268.14]	110 Ds [281.15]	111 Rg [272.15]	112	113	114	115	116		118 [294]

*Serie de los lantánidos	57 *La 138.9055	58 Ce 140.116	59 Pr 140.90765	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92534	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93032	68 Er 167.259	69 Tm 168.93421	70 Yb 173.04
†Serie de los actínidos	89 †Ac [227.03]	90 Th 232.0381	91 Pa 231.03588	92 U 238.02891	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [258.10]	102 No [259.10]

* Los rótulos que se encuentran en la parte superior de cada grupo (1A, 2A, etc.) se utilizan de forma común en Estados Unidos. Los rótulos que aparecen debajo de éstos (1, 2, etc.) son los recomendados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Los nombres y símbolos que corresponden a los elementos 112 y posteriores aún no se han decidido.

Los pesos atómicos entre corchetes corresponden a los isótopos más antiguos o más importantes de los elementos radiactivos.

Puede obtener más información en <http://www.webelements.com>.

Lista de elementos con sus símbolos y pesos atómicos

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	227.03 ^a	Fósforo	P	15	30.973761	Plutonio	Pu	94	244.06 ^a
Aluminio	Al	13	26.981538	Francio	Fr	87	223.02 ^a	Polonio	Po	84	208.98 ^a
Americio	Am	95	243.06 ^a	Gadolinio	Gd	64	157.25	Potasio	K	19	39.0983
Antimonio	Sb	51	121.760	Galio	Ga	31	69.723	Praseodimio	Pr	59	140.90765
Argón	Ar	18	39.948	Germanio	Ge	32	72.64	Prometio	Pm	61	145 ^a
Arsénico	As	33	74.92160	Hafnio	Hf	72	178.49	Protactinio	Pa	91	231.03588
Astato	At	85	209.99 ^a	Hasio	Hs	108	269.13 ^a	Radio	Ra	88	226.03 ^a
Azufre	S	16	32.065	Helio	He	2	4.002602 ^a	Radón	Rn	86	222.02 ^a
Bario	Ba	56	137.327	Hidrógeno	H	1	1.00794	Renio	Re	75	186.207 ^a
Berilio	Be	4	9.012182	Hierro	Fe	26	55.845	Rodio	Rh	45	102.90550
Berkelio	Bk	97	247.07 ^a	Holmio	Ho	67	164.93032	Roentgenio	Rg	111	272.15 ^a
Bismuto	Bi	83	208.98038	Indio	In	49	114.818	Rubidio	Rb	37	85.4678
Bohrio	Bh	107	264.12 ^a	Iridio	Ir	77	192.217	Rutenio	Ru	44	101.07
Boro	B	5	10.811	Iterbio	Yb	70	173.04	Rutherfordio	Rf	104	261.11 ^a
Bromo	Br	35	79.904	Itrio	Y	39	88.90585	Samario	Sm	62	150.36
Cadmio	Cd	48	112.411	Lantano	La	57	138.9055	Seaborgio	Sg	106	266 ^a
Calcio	Ca	20	40.078	Laurencio	Lr	103	262.11 ^a	Selenio	Se	34	78.96
Californio	Cf	98	251.08 ^a	Litio	Li	3	6.941	Silicio	Si	14	28.0855
Carbono	C	6	12.0107	Lutecio	Lu	71	174.967	Sodio	Na	11	22.989770
Cerio	Ce	58	140.116	Magnesio	Mg	12	24.3050	Talio	Tl	81	204.3833
Cesio	Cs	55	132.90545	Manganeso	Mn	25	54.938049	Tantalio	Ta	73	180.9479
Circonio	Zr	40	91.224	Meitnerio	Mt	109	268.14 ^a	Tecnecio	Tc	43	98 ^a
Cloro	Cl	17	35.453	Mendelevio	Md	101	258.10 ^a	Telurio	Te	52	127.60
Cobalto	Co	27	58.933200	Mercurio	Hg	80	200.59	Terbio	Tb	65	158.92534
Cobre	Cu	29	63.546	Molibdeno	Mo	42	95.94	Titanio	Ti	22	47.867
Criptón	Kr	36	83.80	Neodimio	Nd	60	144.24	Torio	Th	90	232.0381
Cromo	Cr	24	51.9961	Neón	Ne	10	20.1797	Tulio	Tm	69	168.93421
Curio	Cm	96	247.07 ^a	Neptunio	Np	93	237.05 ^a	Tungsteno	W	74	183.84
Darmstadtio	Ds	110	281.15 ^a	Niobio	Nb	41	92.90638	Uranio	U	92	238.02891
Disprosio	Dy	66	162.50	Niquel	Ni	28	58.6934	Vanadio	V	23	50.9415
Dubnio	Db	105	262.11 ^a	Nitrógeno	N	7	14.0067	Xenón	Xe	54	131.293
Einsteinio	Es	99	252.08 ^a	Nobelio	No	102	259.10 ^a	Yodo	I	53	126.90447
Erbio	Er	68	167.259	Oro	Au	79	196.96655	Zinc	Zn	30	65.39
Escandio	Sc	21	44.955910	Osmio	Os	76	190.23	^a		112	277 ^a
Estaño	Sn	50	118.710	Oxígeno	O	8	15.9994	^a		113	284 ^a
Estroncio	Sr	38	87.62	Paladio	Pd	46	106.42	^a		114	289 ^a
Europio	Eu	63	151.964	Plata	Ag	47	107.8682	^a		115	288 ^a
Fermio	Fm	100	257.10 ^a	Platino	Pt	78	195.078	^a		116	292 ^a
Flúor	F	9	18.9984032	Plomo	Pb	82	207.2	^a		118	294 ^a

^aMasa del isótopo más antiguo o más importante.

^bLos nombres de los elementos 112 y posteriores aún no se han decidido.

...el sistema de ejercicios y evaluaciones en línea más avanzado que usted encontrará para química

MasteringChemistry™ simula el entorno que un alumno encontraría en una asesoría con su profesor y proporciona útiles técnicas para resolver problemas. Ofrece a los estudiantes apoyo *individual* con retroalimentación específica, en función de sus errores, a través de medidas opcionales sencillas que se presentan en forma de cuadros de ayuda, los cuales han guiado a más del 85 por ciento de quienes consultan hacia la respuesta correcta. Asimismo, proporcionan créditos parciales, dan seguimiento a sus métodos y ofrecen cientos de caminos hacia las soluciones.

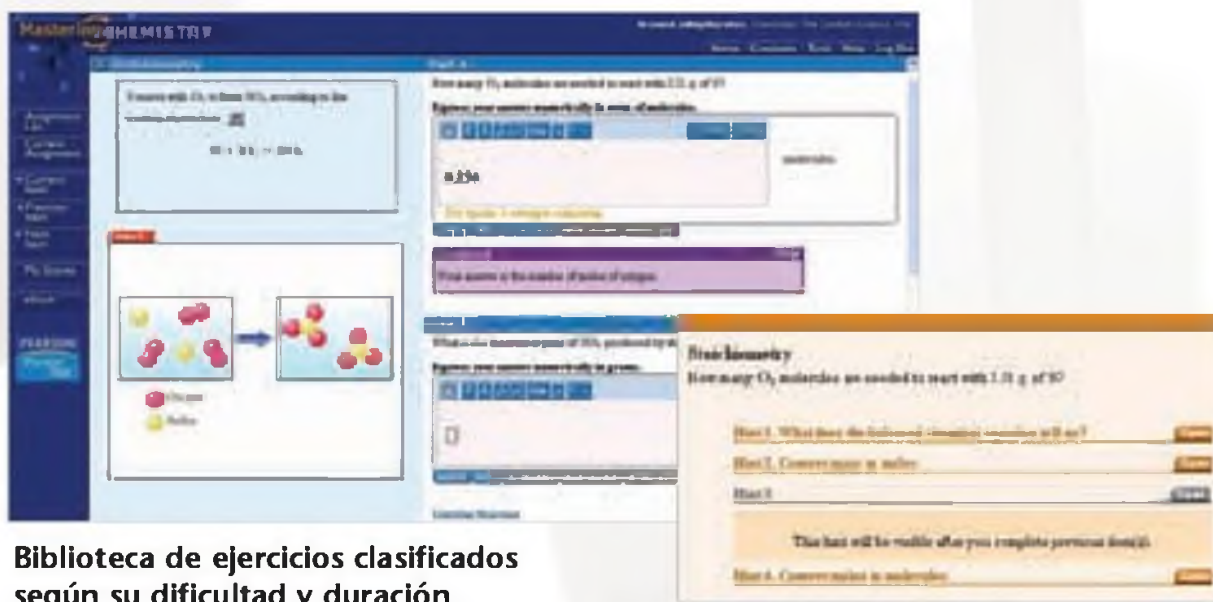
Características de MasteringChemistry...

Retroalimentación inmediata y respuestas específicas a interpretaciones erróneas comunes

MasteringChemistry no solo le indica al estudiante que ha cometido un error sino que le ayuda a identificar en *dónde* se equivocó.

Consejos y preguntas sencillas cuando lo necesiten

Cada estudiante recibe únicamente la ayuda que necesita, cuando lo requiere.



The screenshot displays the MasteringChemistry web interface. On the left, a sidebar contains navigation links such as 'Home', 'My Home', 'My Progress', 'My Assignments', 'My Quizzes', 'My Tests', 'My Grades', and 'My Account'. The main content area shows a chemistry problem: 'How many O₂ molecules are needed to react with 1.0 g of H₂?'. Below the problem, there is a molecular model showing two hydrogen molecules (H₂) reacting with one oxygen molecule (O₂) to form two water molecules (H₂O). To the right of the problem, there is a text input field for the answer, a 'Submit' button, and a 'Show Answer' button. Below the input field, there is a 'Show Answer' button and a 'Show Answer' button. On the right side of the interface, a 'Help' window is open, titled 'Stoichiometry'. It contains a list of questions: 'How many O₂ molecules are needed to react with 1.0 g of H₂?', 'How many O₂ molecules are needed to react with 1.0 g of H₂?', 'How many O₂ molecules are needed to react with 1.0 g of H₂?', and 'How many O₂ molecules are needed to react with 1.0 g of H₂?'. Each question has a 'Show Answer' button next to it. At the bottom of the help window, there is a message: 'This list will be visible after you complete previous item(s)'.

Biblioteca de ejercicios clasificados según su dificultad y duración

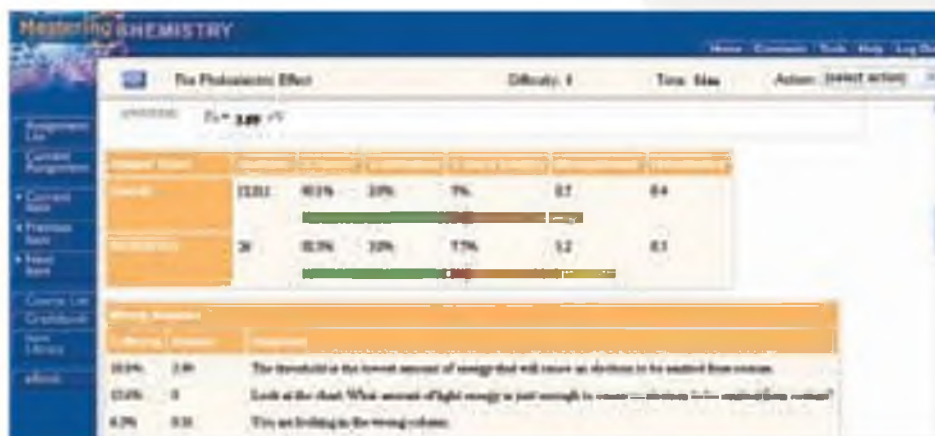
Conozca cuánto tiempo, en promedio, tardarán los estudiantes en completar una tarea, así como la dificultad relativa de cada problema.

El libro de calificaciones (Gradebook) es una poderosa herramienta muy fácil de utilizar que le ofrece...

Calificaciones de un vistazo—Identificación opcional por medio de colores de los estudiantes menos avanzados, así como de las tareas que representan mayor dificultad.

Detalles sobre el trabajo de cada estudiante—Vea las respuestas presentadas por cada alumno, las ayudas solicitadas y el tiempo invertido en cada sección del problema.

Trabajo en equipo—El resumen de tareas (Assignment Summary) muestra la dificultad relativa, el tiempo invertido, e incluso las respuestas incorrectas más comunes en cada ejercicio. Compare el rendimiento de sus estudiantes con el promedio del sistema, el cual es calculado a partir de las respuestas de estudiantes de todo el mundo.

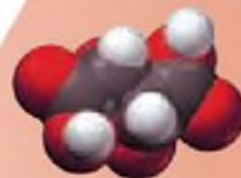


Diagnóstico de un vistazo—Con un solo clic, las gráficas le muestran un resumen de los problemas más difíciles, la distribución de calificaciones e incluso el avance gradual de cada estudiante.



QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL



Revisión técnica

MÉXICO

Irma Salgado Escobar

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey
Campus Ciudad de México

Elizabeth Nieto Calleja

Gisela Hernández Millán

Myrna Carrillo Chávez

Norma Mónica López Villa

Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Nancy Coromoto Martín Guaregua

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

Alicia Blanco Aquino

Margarita Íñiguez García

Nely Ríos Donato

Teresita Guadalupe Ávalos Munguía

Universidad de Guadalajara

Virginia Estevane Ortega

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Víctor Hugo Solís

Universidad de Navojoa

Jesús Manuel Barrón Hoyos

Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos (DIPA)
Universidad de Sonora

ARGENTINA

Susana F. Llesuy

Facultad de Farmacia y Bioquímica
Universidad de Buenos Aires

Ana Cecilia González Baró

Beatriz Susana Parajón Costa

Irma Lía Botto

Facultad Ciencias Exactas
Universidad Nacional de la Plata

COLOMBIA

Abraham Hadra Sauda

Fundación ideales-Gimnasio Santa Ana

Departamento de Química

Universidad de La Salle, Bogotá

Jorge Hernando Castañeda Lizarazo

Departamento de Química
Fundación Universidad de América, Bogotá

COSTA RICA

Cristian Saúl Campos Fernández

Escuela de Química
Universidad de Costa Rica

PUERTO RICO

Osvaldo Lamboy Martínez

Departamento de Ciencias Naturales
Universidad de Puerto Rico en Utuado

VENEZUELA

Carolina Pfaff

Departamento de Química
Universidad Central de Venezuela

Heinz Krentzien

Departamento de Química
Universidad Simón Bolívar de Caracas

DECIMOPRIMERA EDICIÓN

QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL

Theodore L. Brown

University of Illinois at Urbana-Champaign

H. Eugene LeMay, Jr.

University of Nevada, Reno

Bruce E. Bursten

University of Tennessee, Knoxville

Catherine J. Murphy

University of South Carolina

Con la colaboración de

Patrick Woodward

The Ohio State University

Traducción

Laura Fernández Enríquez

Ingeniera Química

Universidad Autónoma Metropolitana

Revisión técnica

María Aurora Lanto Arriola

Profesora Titular de Química

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas

Instituto Politécnico Nacional



México • Argentina • Brasil • Colombia • Costa Rica • Chile • Ecuador
España • Guatemala • Panamá • Perú • Puerto Rico • Uruguay • Venezuela

BROWN, THEODORE L., cols.

Química, la ciencia central
Decimoprimera edición

PEARSON EDUCACIÓN, México, 2009

ISBN: 978-607-442-021-0
Área: Ciencias

Formato: 21 × 27.5 cm

Páginas: 1240

Authorized translation from the English language edition entitled *Chemistry: the central science*, 11 edition, by Theodore L. Brown, *et al.*, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall, Copyright © 2009. All rights reserved.
ISBN 978-0-13-600617-6

Traducción autorizada de la edición en idioma inglés titulada *Chemistry: the central science*, 11 edición, por Theodore L. Brown, *et al.*, publicada por Pearson Education, Inc., publicada como Prentice Hall, Copyright © 2009. Todos los derechos reservados.

Esta edición en español es la única autorizada.

Edición en español

Editor: Rubén Fuerte Rivera
e-mail: ruben.fuerte@pearsoned.com
Editor de desarrollo: Bernardino Gutiérrez Hernández
Supervisor de producción: Enrique Trejo Hernández

Edición en inglés

Editor in Chief, Science: Nicole Folchetti
Acquisitions Editor: Andrew Gilfillan
Associate Editor: Jennifer Hart
Project Manager: Donna Young
Editor in Chief, Development: Ray Mullaney
Development Editor: Karen Nein
Marketing Manager: Elizabeth Averbeck
Senior Operations Supervisor: Alan Fischer
Art Director: Maureen Eide
Assistant Art Director: Suzanne Behnke
Interior Design: John Christiana
Cover Design: Maureen Eide, John Christiana
Composition: Preparé, Inc.
Copy Editor: Marcia Youngman
Proofreader: Karen Bosch
Art Project Manager: Connie Long

Art Studio: Production Solutions
Production Manager/Illustration Art Director: Sean Hogan
Assistant Manager, Art Production: Ronda Whitson
Illustrations: Royce Copenheaver, Daniel Knopsnyder, Mark Landis
Editorial Assistant: Jonathan Colon
Production Assistant: Asha Rohra
Marketing Assistant: Che Flowers
Assessment Content Developer: Kristin Mayo
Lead Media Project Manager: Richard Barnes
Media Project Manager: Nicole Jackson
Assistant Managing Editor, Science: Gina M. Cheselka
Project Manager, Print Supplements: Ashley M. Booth
Manager, Visual Research: Beth Brenzel
Image Permission Coordinator: Debbie Hewitson
Photo Researcher: Truitt & Marshall

DECIMOPRIMERA EDICIÓN, 2009

D.R. © 2009 por Pearson Educación de México, S.A. de C.V.
Atacomulco 500-5o. piso
Col. Industrial Atoto
53519, Naucalpan de Juárez, Estado de México

Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana. Reg. Núm. 1031.

Prentice Hall es una marca registrada de Pearson Educación de México, S.A. de C.V.

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de esta publicación pueden reproducirse, registrarse o transmitirse, por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, sea electrónico, mecánico, fotoquímico, magnético o electroóptico, por fotocopia, grabación o cualquier otro, sin permiso previo por escrito del editor.

El préstamo, alquiler o cualquier otra forma de cesión de uso de este ejemplar requerirá también la autorización del editor o de sus representantes.



ISBN 978-607-442-021-0

Impreso en México. Printed in Mexico.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 - 13 12 11 10

*A nuestros estudiantes, cuyo entusiasmo y curiosidad
frecuentemente nos inspiran, y cuyas preguntas y
sugerencias algunas veces nos enseñan.*

Agradecimientos

Pearson Educación agradece a los centros de estudios y profesores usuarios de esta obra por su apoyo y retroalimentación, elemento fundamental para esta nueva edición de *Química, la ciencia central*.

MÉXICO

Instituto Politécnico Nacional

ESIME Culhuacán

Christian Martínez
Jesús Manuel Acevedo
María Esther Nieto

Instituto Tecnológico Autónomo de México

Katina García Appendini

Instituto Tecnológico de Chihuahua

Antonio Treviño Ruiz
Bertha C. Manzanera Quintana
Javier Villanueva Sánchez

Instituto Tecnológico de Ciudad Juárez

José Manuel Ramírez Verdeja
Mayela Zapata
Rafael Gallardo Mota

Instituto Tecnológico de Toluca

Leticia Esperanza Colón Izquierdo

Instituto Tecnológico de Zacatepec

Alicia Guadarrama Castrejón
Ángel Sandoval Jacobo
Palemón Ocampo Silva

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Chihuahua

Carlos Meraz Molina

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Ciudad Juárez

Roberto Hurtado

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Querétaro

Araceli Florido Segoviano
María del Consuelo Valenzuela

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Monterrey

Marcelo Videá
Silvia Ponce

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Tampico

Laura Hinojosa

Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec

Eduardo Hernández Vera
Eduleidis Estrada Lucas
Guillermina Reyes Flores
Jesús Armando Castellanos Torres
Leticia Vera Pérez
Rafael Campos Haaz
Sabino Jiménez Hernández

Universidad Anáhuac México Norte

Francisco Herrera Castañeda

Universidad Autónoma de Tamaulipas

Ramiro Garza Molina

Universidad Autónoma de Nuevo León

Adriana Liñán Montes
Juan Jacobo Ruiz Valdez
María Elena Rodríguez Cantú
María Isabel Castillo Arévalo
Olivia Carolina Porras
Ramiro Quintanilla Licea
Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Universidad Autónoma de Chihuahua

Raúl Sandoval Javalera

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Lorena Rivera
Virginia Estebane Ortega

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

Gabriel Herrera Pérez
Leonardo Hernández Martínez
Margarita Chávez Martínez
María del Carmen González Cortez
María Lídice Soto

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Ana María Vivier Fégoux
Andrés Hernández Arana
Gustavo Velázquez Garduño
J. Alberto Alarcón Díaz
Jesús Alejandro López Gaona

Juan Marcos Esparza Schulz
 Margarita Viniegra Ramírez
 María Inés Coahuila Hernández
 Maximiliano Asomoza
 Nancy Coromoto Martín Guaregua
 Rafael Arturo Zubillaga Luna
 Rubicelia Vargas Fosada
 Salvador R. Tello S.
 Silvia Solís Mandiola
 Ulises Morales
 Virineya Bertin

Universidad Iberoamericana, Ciudad de México
 María del Carmen Doria

Universidad Iberoamericana de León
 María Luisa Martínez Medel

Universidad de Guadalajara
 Amalia Reyes Larios
 Gabriel Palacios Huerta
 José Eloy Sánchez Ramos
 María Esther Rodríguez Ramírez
 Martín Hernández Carrillo

Universidad de Monterrey
 María del Socorro Sánchez González

Universidad del Valle de México, Cuernavaca
 Ramón Arnaud

Universidad La Salle, Distrito Federal
 Gustavo Velázquez Garduño

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería

Alfredo Velázquez
 Ana Laura Pérez Martínez
 Antonieta Pérez Nova
 Carlos Chávez Mercado
 Catalina Ferat Toscano
 Esther Flores Cruz
 Félix Benjamín Núñez Orozco
 Gabriela Alicia Díaz Guerrero
 Gerardo Barón Sánchez
 José Lino Jardines Ortega
 José Luis Morales Salvatierra
 Karla Gómez Goytia
 Lioudmila Fomina
 Natasha Carime Villaseñor Hernández
 Pablo J. Monterrubio López
 Ramiro Maravilla Galván
 Rodolfo Carrión Sánchez
 Rogelio Soto
 Rosa Estrada Reyes
 Susana Aburto García
 Violeta Luz María Bravo Hernández

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

Adela Castillejos Salazar
 Adriana Páez González
 Alejandrina Acosta Huerta
 Alejandro Fajardo Guerrero
 Ana Elizabeth Domínguez
 Ana María Sosa
 Aníbal Bascuráin Blaset
 Blas Flores Pérez
 Chirinos Flores Reyes
 Elizabeth Nieto Calleja
 Enrique Sánchez Alcántara
 Estela Roque Villada
 Fernando Morales Morales
 Gustavo Garduño Sánchez
 Iliana Zaldívar Coria
 Irma Susana Rojas Tome
 Jesús González Pérez
 Jesús Gracia Mora
 Jesús Recillas Mota
 José Juan Monarca Rodríguez
 Josefina Montes Ayala
 Josefina Viades
 Juan Manuel Germán Acacio
 Juan Manuel Martínez Mendoza
 Kira Padilla Martínez
 Leticia Cervantes Espinoza
 Luis Antonio Huerta Tapia
 Luis Pablos Saavedra
 María de los Ángeles Olvera León
 María de los Ángeles Vargas Hernández
 María de Lourdes García Peña
 María del Carmen S. Ortega
 María Josefina Becerril Téllez-Girón
 Martha Yolanda González Quezada
 Myrna Carrillo Chávez
 Norma Ortega Villar
 Paola B. González Aguirre
 Patricia Lechuga Uribe
 Pilar Montagut Bosque
 Rosa María González Muradas
 Ruy F. Cervantes Díaz de Guzmán

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Leticia Badillo Solís
 Natividad Venegas Herrera
 Ofelia Esperanza Arroyo Fal

COLOMBIA

Colegio Anglo Americano, Bogotá

Jorge Mejía
Maritza Rivera
Yolima Páez

Colegio Clermont, Bogotá

Luis Alfredo Guerrero

Colegio Emilio Valenzuela, Bogotá

Liliana Burgos
Edgar Ariza

Colegio Mayor del Rosario, Bogotá

Ernesto Garrido

Colegio Nueva Inglaterra, Bogotá

Pedro Fonseca

Colegio San Carlos, Bogotá

Julio Morales

Gimnasio Fontana, Bogotá

María Pilar Castillo
Martha Marín

Gimnasio la Montaña, Bogotá

Jonh Zafra

Gimnasio los Caobos, Bogotá

Carlos Parra
Carlos Octavo

Gimnasio los Portales, Bogotá

Gerardo Guataquira

Universidad de América

César Quiñónez
Enrique Álvarez
Jairo Vanegas
Jayerth Guerra
Jorge Castañeda
Melba Fernández
William Arana

Universidad de La Salle

Margarita Rendón
Ricardo Montealegre

Universidad de los Andes

Edgar Francisco Vargas
María Teresa Cortés

CHILE

Universidad de Concepción

Rafael Alfredo García Lovera

PERÚ

Universidad Católica de Santa María

Eugenia Zaballos Delgado
Trinidad González Chávez

Universidad de Lima

Javier Quino Favero
Shaminy Molina Quenaya

Universidad Peruana Cayetano Heredia

Gilma Fernández Zúñiga

Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas

Betty Pérez Zenteno
Leslie Córdova Yamauchi

PUERTO RICO

Universidad de Puerto Rico, Recinto de Arecibo

Ángel Montes
Vanessa Montalvo

Universidad de Puerto Rico, Recinto Utuado

Carlos Seiglie
Osvaldo Lamboy
Vilmari López

VENEZUELA

Universidad Católica Andrés Bello

Antionietta Melone

César Marín

María Isabel López

Universidad Central de Venezuela

David Goñi

Francisco Dos Santos

José Acosta

Marisol Ortega

Mauro Martínez

Universidad de Oriente

Ingrid Rojas

Jherson Correa

Yarelis Bermúdez

Universidad Metropolitana

Ana Chiquín

Beatriz Leal

Fernando Armas

Graciela Hernández de Tremarías

Renata Cursi

Rosa Rodríguez

Universidad Simón Bolívar

Antonio Hernández

Carmelo Bolívar

Inés Brillembour

Contenido breve

Prefacio xxxii

Acerca de los autores xli

- 1** Introducción: materia y medición 1
- 2** Átomos, moléculas y iones 36
- 3** Estequiometría: cálculos con fórmulas y ecuaciones químicas 78
- 4** Reacciones acuosas y estequiometría de disoluciones 118
- 5** Termoquímica 164
- 6** Estructura electrónica de los átomos 210
- 7** Propiedades periódicas de los elementos 254
- 8** Conceptos básicos de los enlaces químicos 296
- 9** Geometría molecular y teorías de enlace 340
- 10** Gases 392
- 11** Fuerzas intermoleculares, líquidos y sólidos 436
- 12** Materiales modernos 480
- 13** Propiedades de las disoluciones 526
- 14** Cinética química 572
- 15** Equilibrio químico 626
- 16** Equilibrios ácido-base 666
- 17** Aspectos adicionales del equilibrio acuoso 718
- 18** Química ambiental 766
- 19** Termodinámica química 800
- 20** Electroquímica 842
- 21** Química nuclear 892
- 22** Química de los no metales 930
- 23** Metales y metalurgia 980
- 24** Química de los compuestos de coordinación 1012
- 25** La química de la vida: química orgánica y biológica 1050

Apéndices

- A** Operaciones matemáticas 1104
- B** Propiedades del agua 1111
- C** Cantidades termodinámicas de sustancias seleccionadas a 298.15 K (25 °C) 1112
- D** Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas 1115
- E** Potenciales estándar de reducción a 25 °C 1117
- Respuestas a ejercicios seleccionados R-1
- Respuestas a “Piénselo un poco” R-39
- Glosario G-1
- Índice I-1

Contenido

Prefacio xxxii

Acerca de los autores xli

1 Introducción: materia y medición 1

1.1 EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA 2

Perspectiva atómica y molecular de la química 2 ¿Por qué estudiar química? 3

1.2 CLASIFICACIONES DE LA MATERIA 4

Estados de la materia 4 Sustancias puras 5 Elementos 6
Compuestos 6 Mezclas 8

1.3 PROPIEDADES DE LA MATERIA 9

Cambios físicos y químicos 10 Separación de mezclas 11

1.4 UNIDADES DE MEDICIÓN 13

Unidades SI 13 Longitud y masa 14 Temperatura 15 Unidades derivadas del SI 16 Volumen 16 Densidad 17

1.5 INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES 20

Precisión y exactitud 20 Cifras significativas 21 Cifras significativas en el desarrollo de cálculos 23

1.6 ANÁLISIS DIMENSIONAL 24

Uso de dos o más factores de conversión 26 Conversiones en que intervienen volúmenes 27

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 29 HABILIDADES CLAVE 30

ECUACIONES CLAVE 30 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 30

EJERCICIOS 31 EJERCICIOS ADICIONALES 33

La química en acción La química y la industria química 4

Un panorama detallado El método científico 13

La química en acción La química en las noticias 18

Estrategias en química Estimación de respuestas 26

Estrategias en química La importancia de la práctica 28



2 Átomos, moléculas y iones 36

2.1 LA TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA 38

2.2 EL DESCUBRIMIENTO DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA 39

Rayos catódicos y electrones 39 Radiactividad 41
El átomo nuclear 41

2.3 LA VISIÓN MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA 43

Números atómicos, números de masa e isótopos 44

2.4 PESOS ATÓMICOS 46

La escala de masa atómica 46 Masas atómicas promedio 47

2.5 LA TABLA PERIÓDICA 48

2.6 MOLÉCULAS Y COMPUESTOS MOLECULARES 51

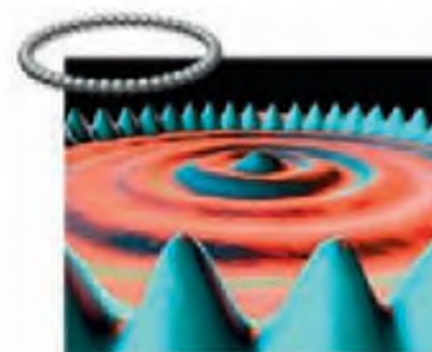
Las moléculas y las fórmulas químicas 52 Fórmulas moleculares y empíricas 52 Representación de moléculas 53

2.7 IONES Y COMPUESTOS IÓNICOS 54

Predicción de cargas iónicas 55 Compuestos iónicos 56

2.8 NOMENCLATURA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS 59

Nombres y fórmulas de compuestos iónicos 59 Nombres y fórmulas de ácidos 64 Nombres y fórmulas de compuestos moleculares binarios 65



2.9 ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS SIMPLES 66

Alcanos 66 Algunos derivados de los alcanos 66

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 68 HABILIDADES CLAVE 69**VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 69 EJERCICIOS 70****EJERCICIOS ADICIONALES 75***Un panorama detallado* Fuerzas básicas 45*Un panorama detallado* El espectrómetro de masas 48*Un panorama detallado* Glenn Seaborg y el seaborgio 51*La química y la vida* Elementos necesarios para los organismos vivos 57*Estrategias en química* Reconocimiento de patrones 58

3 Estequiometría: cálculos con fórmulas y ecuaciones químicas 78

3.1 ECUACIONES QUÍMICAS 80

Balanceo de ecuaciones 80 Cómo indicar el estado de los reactivos y los productos 83

3.2 ALGUNOS PATRONES SENCILLOS DE REACTIVIDAD QUÍMICA 84

Reacciones de combinación y descomposición 84 Combustión en aire 86

3.3 PESOS FORMULARES 87

Pesos formularios y moleculares 87 Composición porcentual de fórmulas 88

3.4 EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL 89

Masa molar 91 Interconversión de masas y moles 93 Interconversión de masas y números de partículas 94

3.5 FÓRMULAS EMPÍRICAS A PARTIR DEL ANÁLISIS 95

Fórmula molecular a partir de la fórmula empírica 96 Análisis por combustión 97

3.6 INFORMACIÓN CUANTITATIVA A PARTIR DE ECUACIONES BALANCEADAS 98**3.7 REACTIVOS LIMITANTES 102**

Rendimientos teóricos 105

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 107 HABILIDADES CLAVE 108**ECUACIONES CLAVE 108 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 108****EJERCICIOS 109 EJERCICIOS ADICIONALES 115****EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 116***Estrategias en química* Resolución de problemas 89*La química y la vida* Monitoreo de la glucosa 102*Estrategias en química* Cómo hacer un examen 106

4 Reacciones acuosas y estequiometría de disoluciones 118

4.1 PROPIEDADES GENERALES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS 120

Propiedades electrolíticas 120 Compuestos iónicos en agua 120

Compuestos moleculares en agua 122 Electrolitos fuertes y débiles 122

4.2 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN 124

Reglas de solubilidad de compuestos iónicos 124 Reacciones de intercambio (metátesis) 126 Ecuaciones iónicas 127

4.3 REACCIONES ÁCIDO-BASE 128

Ácidos 129 Bases 129 Ácidos y bases fuertes y débiles 130 Cómo identificar electrolitos fuertes y débiles 131 Reacciones de neutralización y sales 132 Reacciones ácido-base con formación de gases 134

4.4 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN 135

Oxidación y reducción 136 Números de oxidación 137 Oxidación de metales por medio de ácidos y sales 138 La serie de actividad 140

- 4.5 CONCENTRACIÓN DE DISOLUCIONES 142**
 Molaridad 144 Cómo expresar la concentración de un electrolito 145
 Interconversión de molaridad, moles y volumen 145 Dilución 146
- 4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE DISOLUCIONES Y ANÁLISIS QUÍMICO 149**
 Titulaciones 150
- RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 154 HABILIDADES CLAVE 155**
ECUACIONES CLAVE 155 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 156
EJERCICIOS 156 EJERCICIOS ADICIONALES 161
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 162
- La química en acción* Antiácidos 135
Un panorama detallado El aura del oro 143
Estrategias en química Análisis de reacciones químicas 143
La química y la vida Beber demasiada agua puede matarlo 147

5 Termoquímica 164

- 5.1 LA NATURALEZA DE LA ENERGÍA 166**
 Energía cinética y energía potencial 166 Unidades de energía 167
 Sistemas y entornos 168 Transferencia de energía: trabajo y calor 168
- 5.2 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA 170**
 Energía interna 170 Relación entre ΔE , calor y trabajo 171
 Procesos endotérmicos y exotérmicos 172 Funciones de estado 172
- 5.3 ENTALPÍA 174**
- 5.4 ENTALPÍAS DE REACCIÓN 177**
- 5.5 CALORIMETRÍA 179**
 Capacidad calorífica y calor específico 179 Calorimetría a presión constante 182 Bomba calorimétrica (calorimetría a volumen constante) 183
- 5.6 LEY DE HESS 184**
- 5.7 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN 188**
 Cómo utilizar las entalpías de formación para calcular las entalpías de reacción 190
- 5.8 ALIMENTOS Y COMBUSTIBLES 193**
 Alimentos 193 Combustibles 195 Otras fuentes de energía 197
- RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 199 HABILIDADES CLAVE 200**
ECUACIONES CLAVE 201 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 201
EJERCICIOS 202 EJERCICIOS ADICIONALES 207
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 209
- Un panorama detallado* Energía, entalpía y trabajo P - V 176
Estrategias en química Uso de la entalpía como una guía 180
La química y la vida Regulación de la temperatura del cuerpo humano 185
La química en acción El automóvil híbrido 196



6 Estructura electrónica de los átomos 210

- 6.1 LA NATURALEZA ONDULATORIA DE LA LUZ 212**
- 6.2 ENERGÍA CUANTIZADA Y FOTONES 215**
 Objetos calientes y cuantización de energía 215 El efecto fotoeléctrico y los fotones 216
- 6.3 ESPECTROS DE LÍNEAS Y EL MODELO DE BOHR 218**
 Espectros de líneas 218 El modelo de Bohr 219 Los estados de energía del átomo de hidrógeno 220 Limitaciones del modelo de Bohr 222
- 6.4 EL COMPORTAMIENTO ONDULATORIO DE LA MATERIA 222**
 El principio de incertidumbre 223
- 6.5 MECÁNICA CUÁNTICA Y ORBITALES ATÓMICOS 224**
 Orbitales y números cuánticos 226



- 6.6 REPRESENTACIONES DE ORBITALES 228**
Orbitales *s* 228 Orbitales *p* 231 Orbitales *d* y *f* 232
- 6.7 ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS 232**
Orbitales y sus energías 232 Espín electrónico y el principio de exclusión de Pauli 233
- 6.8 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS 234**
Regla de Hund 235 Configuraciones electrónicas abreviadas 237 Metales de transición 238 Lantánidos y actínidos 239
- 6.9 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA 240**
Configuraciones electrónicas anómalas 243
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 244 HABILIDADES CLAVE 245
ECUACIONES CLAVE 246 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 246
EJERCICIOS 247 EJERCICIOS ADICIONALES 251
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 253
Un panorama detallado La velocidad de la luz 214
Un panorama detallado Medición y el principio de incertidumbre 225
Un panorama detallado Densidad de probabilidad y funciones de probabilidad radial 230
Un panorama detallado Evidencia experimental del espín electrónico 234
La química y la vida Espín nuclear e imágenes por resonancia magnética 236



7 Propiedades periódicas de los elementos 254

- 7.1 DESARROLLO DE LA TABLA PERIÓDICA 256**
- 7.2 CARGA NUCLEAR EFECTIVA 257**
- 7.3 TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS Y DE LOS IONES 259**
Tendencias periódicas de los radios atómicos 262 Tendencias periódicas de los radios iónicos 263
- 7.4 ENERGÍA DE IONIZACIÓN 264**
Variaciones en las energías de ionización sucesivas 266
Tendencias periódicas en las primeras energías de ionización 267
Configuraciones electrónicas de iones 268
- 7.5 AFINIDADES ELECTRÓNICAS 270**
- 7.6 METALES, NO METALES Y METALOIDES 271**
Metales 272 No metales 274 Metaloides 276
- 7.7 TENDENCIAS DE GRUPO DE LOS METALES ACTIVOS 276**
Grupo 1A: los metales alcalinos 276 Grupo 2A: los metales alcalinotérreos 279
- 7.8 TENDENCIAS DE GRUPO DE NO METALES SELECTOS 281**
Hidrógeno 281 Grupo 6A: el grupo del oxígeno 282
Grupo 7A: los halógenos 283 Grupo 8A: los gases nobles 284
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 286 HABILIDADES CLAVE 287
ECUACIONES CLAVE 287 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 288
EJERCICIOS 289 EJERCICIOS ADICIONALES 292
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 294
Un panorama detallado Carga nuclear efectiva 260
La química y la vida El tamaño iónico marca la diferencia 265
La química y la vida El increíble desarrollo de los fármacos con litio 280



8 Conceptos básicos de los enlaces químicos 296

- 8.1 ENLACES QUÍMICOS, SÍMBOLOS DE LEWIS Y LA REGLA DEL OCTETO 298**
Símbolos de Lewis 298 La regla del octeto 299

- 8.2 ENLACE IÓNICO 299**
 Aspectos energéticos de la formación de enlaces iónicos 301
 Configuraciones electrónicas de iones de los elementos de los bloques s y p 302 Iones de metales de transición 303
- 8.3 ENLACE COVALENTE 305**
 Estructuras de Lewis 305 Enlaces múltiples 307
- 8.4 POLARIDAD DE ENLACE Y ELECTRONEGATIVIDAD 307**
 Electronegatividad 308 Electronegatividad y polaridad de enlace 308
 Momentos dipolares 310 Cómo distinguir los enlaces iónicos de los covalentes 312
- 8.5 REPRESENTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS 314**
 Carga formal 316
- 8.6 ESTRUCTURAS DE RESONANCIA 319**
 Resonancia en el benceno 321
- 8.7 EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO 322**
 Número impar de electrones 322 Menos de un octeto de electrones de valencia 322 Más de un octeto de electrones de valencia 323
- 8.8 FUERZA DE LOS ENLACES COVALENTES 325**
 Entalpías de enlace y entalpías de reacción 326
 Entalpía de enlace y longitud de enlace 329
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 331 HABILIDADES CLAVE 332
ECUACIONES CLAVE 332 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 332
EJERCICIOS 333 EJERCICIOS ADICIONALES 336
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 338
Un panorama detallado Cálculo de energías de red: ciclo de Bom-Haber 304
Un panorama detallado Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales 318
La química en acción Los explosivos y Alfred Nobel 328

9 Geometría molecular y teorías de enlace 340

- 9.1 FORMAS MOLECULARES 342**
- 9.2 EL MODELO RPECV 344**
 El efecto de los electrones no enlazantes y de los enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace 348 Moléculas con capas de valencia expandidas 349
 Formas de moléculas más grandes 352
- 9.3 FORMA MOLECULAR Y POLARIDAD MOLECULAR 353**
- 9.4 ENLACES COVALENTES Y TRASLAPPE DE ORBITALES 355**
- 9.5 ORBITALES HÍBRIDOS 357**
 Orbitales híbridos sp 357 Orbitales híbridos sp^2 y sp^3 358
 Hibridaciones que involucran orbitales d 360 Resumen de orbitales híbridos 360
- 9.6 ENLACES MÚLTIPLES 362**
 Estructuras de resonancia, deslocalización y enlaces π 365
 Conclusiones generales 368
- 9.7 ORBITALES MOLECULARES 368**
 La molécula de hidrógeno 368 Orden de enlace 370
- 9.8 MOLÉCULAS DIATÓMICAS DEL SEGUNDO PERIODO 371**
 Orbitales moleculares para Li_2 y Be_2 371 Orbitales moleculares de orbitales atómicos 2p 372 Configuraciones electrónicas del B_2 al Ne_2 375
 Configuraciones electrónicas y propiedades moleculares 376
 Moléculas diatómicas heteronucleares 379

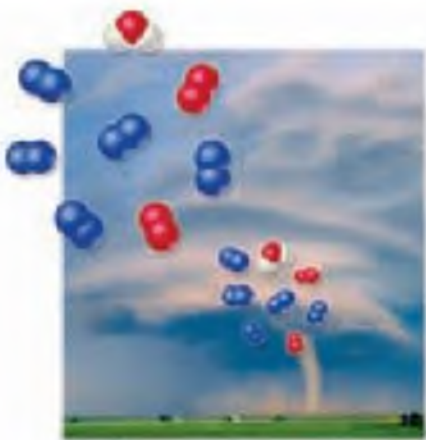


RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 381 HABILIDADES CLAVE 383
 ECUACIONES CLAVE 383 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 383
 EJERCICIOS 384 EJERCICIOS ADICIONALES 388
 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 390

La química y la vida La química de la vista 367

Un panorama detallado Fases de orbitales atómicos y moleculares 373

La química en acción Orbitales y energía 380



10 Gases 392

10.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES 394

10.2 PRESIÓN 395

La presión atmosférica y el barómetro 395

10.3 LAS LEYES DE LOS GASES 398

Relación presión-volumen: ley de Boyle 399 Relación temperatura-volumen: ley de Charles 400 Relación cantidad-volumen: ley de Avogadro 400

10.4 LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL 402

Relación entre la ecuación del gas ideal y las leyes de los gases 404

10.5 OTRAS APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL 406

Densidades de los gases y masa molar 406 Volúmenes de gases en reacciones químicas 408

10.6 MEZCLAS DE GASES Y PRESIONES PARCIALES 410

Presiones parciales y fracciones molares 411 Recolección de gases sobre agua 412

10.7 TEORÍA CINÉTICA-MOLECULAR 414

Distribuciones de las velocidades moleculares 414 Aplicación de las leyes de los gases 415

10.8 EFUSIÓN Y DIFUSIÓN MOLECULAR 417

Ley de efusión de Graham 418 Difusión y trayectoria libre media 419

10.9 GASES REALES: DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL 420

La ecuación de van der Waals 422

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 425 HABILIDADES CLAVE 426

ECUACIONES CLAVE 426 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 426

EJERCICIOS 427 EJERCICIOS ADICIONALES 432

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 434

La química y la vida Presión arterial 398

Estrategias en química Cálculos que involucren muchas variables 404

La química en acción Tuberías de gas 409

Un panorama detallado La ecuación del gas ideal 416

La química en acción Separaciones de gases 420



11 Fuerzas intermoleculares, líquidos y sólidos 436

11.1 COMPARACIÓN MOLECULAR DE LOS GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS 438

11.2 FUERZAS INTERMOLECULARES 439

Fuerzas ion-dipolo 440 Fuerzas dipolo-dipolo 440 Fuerzas de dispersión de London 441 Enlace por puente de hidrógeno 443 Comparación de las fuerzas intermoleculares 446

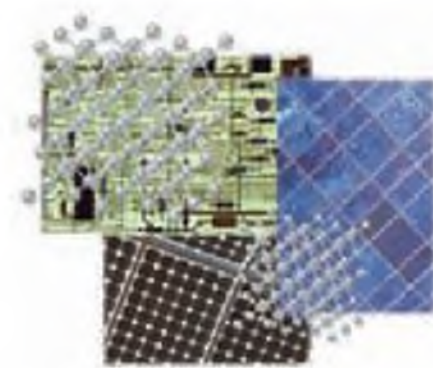
11.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS 447

Viscosidad 447 Tensión superficial 448

- 11.4 CAMBIOS DE FASE 449**
Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase 449
Curvas de calentamiento 450 Temperatura y presión críticas 452
- 11.5 PRESIÓN DE VAPOR 453**
Explicación de la presión de vapor en el nivel molecular 454
Volatilidad, presión de vapor y temperatura 454 Presión de vapor y punto de ebullición 455
- 11.6 DIAGRAMAS DE FASES 456**
Diagramas de fases del H_2O y el CO_2 457
- 11.7 ESTRUCTURAS DE LOS SÓLIDOS 458**
Celdas unitarias 460 La estructura cristalina del cloruro de sodio 461
Empaquetamiento compacto de esferas 463
- 11.8 ENLACES EN LOS SÓLIDOS 464**
Sólidos moleculares 464 Sólidos de redes covalentes 466
Sólidos iónicos 467 Sólidos metálicos 467
- RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 469 HABILIDADES CLAVE 470**
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 471 EJERCICIOS 472
EJERCICIOS ADICIONALES 477 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 478
- La química en acción* Extracción mediante fluidos supercríticos 453
Un panorama detallado La ecuación de Clausius-Clapeyron 456
Un panorama detallado Difracción de rayos X por medio de cristales 465
Un panorama detallado La tercera forma del carbono 468

12 Materiales modernos 480

- 12.1 CLASES DE MATERIALES 482**
- 12.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS MATERIALES 482**
- 12.3 SEMICONDUCTORES 484**
Dopado de semiconductores 488 El chip de silicio 489 Conversión de energía solar 489 Diodos semiconductores de emisión de luz 492
- 12.4 MATERIALES CERÁMICOS 493**
Aplicaciones de los materiales cerámicos 494 Fabricación de materiales cerámicos 494
- 12.5 SUPERCONDUCTORES 495**
Superconductores cerámicos 497
- 12.6 POLÍMEROS Y PLÁSTICOS 499**
Síntesis de polímeros 499 Estructuras y propiedades físicas de los polímeros 502
- 12.7 BIOMATERIALES 505**
Características de los biomateriales 507 Biomateriales poliméricos 507
Reparación del corazón 508 Injertos vasculares 509 Tejido artificial 509
- 12.8 CRISTALES LÍQUIDOS 510**
Tipos de fases líquido-cristalinas 511
- 12.9 NANOMATERIALES 513**
Semiconductores en la nanoescala 513 Metales en la nanoescala 515
Nanotubos de carbono 515
- RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 517 HABILIDADES CLAVE 519**
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 519 EJERCICIOS 520
EJERCICIOS ADICIONALES 524 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 525
- Un panorama detallado* Los transistores 490
La química en acción Alcance de las torres para telefonía celular 498
La química en acción Reciclaje de plásticos 501
La química en acción Hacia el automóvil de plástico 506
La química en acción Pantallas de cristal líquido 513





13 Propiedades de las disoluciones 526

13.1 EL PROCESO DE DISOLUCIÓN 528

El efecto de las fuerzas intermoleculares 528 Cambios de energía y formación de disoluciones 529 Formación de disoluciones, espontaneidad y entropía 531 Formación de disoluciones y reacciones químicas 533

13.2 DISOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD 534

13.3 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD 535

Interacciones soluto-disolvente 536 Efectos de la presión 539 Efectos de la temperatura 541

13.4 FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN 542

Porcentaje en masa, ppm y ppb 542 Fracción molar, molaridad y molalidad 543 Conversión de unidades de concentración 544

13.5 PROPIEDADES COLIGATIVAS 546

Disminución de la presión de vapor 546 Elevación del punto de ebullición 549 Disminución del punto de congelación 550 Ósmosis 551 Determinación de la masa molar 555

13.6 COLOIDES 556

Coloides hidrofílicos e hidrofóbicos 557 Eliminación de las partículas coloidales 560

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 561 HABILIDADES CLAVE 562

ECUACIONES CLAVE 563 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 563

EJERCICIOS 565 EJERCICIOS ADICIONALES 569

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 570

Un panorama detallado Hidratos 533

La química y la vida Vitaminas solubles en grasas y en agua 538

La química y la vida Gases de la sangre y buceo en aguas profundas 540

Un panorama detallado Disoluciones ideales con dos o más componentes volátiles 548

Un panorama detallado Propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos 554

La química y la vida Anemia drepanocítica 559



14 Cinética química 572

14.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN 574

14.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN 575

Cambio de la velocidad con el tiempo 577 Velocidad instantánea 577 Velocidades de reacción y estequiometría 578

14.3 LA LEY DE LA VELOCIDAD; EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD 580

Órdenes de reacción: los exponentes en la ley de velocidad 581 Unidades de las constantes de velocidad 583 Uso de las velocidades iniciales para determinar las leyes de velocidad 584

14.4 CAMBIO DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO 585

Reacciones de primer orden 586 Reacciones de segundo orden 588 Vida media 589

14.5 TEMPERATURA Y VELOCIDAD 591

Modelo de colisiones 592 El factor orientación 592 Energía de activación 592 La ecuación de Arrhenius 594 Cómo determinar la energía de activación 595

14.6 MECANISMOS DE REACCIÓN 597

Reacciones elementales 597 Mecanismos multietapas 598 Leyes de velocidad para reacciones elementales 599 Etapa determinante de la velocidad de un mecanismo multietapas 600 Mecanismos con una etapa inicial lenta 601 Mecanismos con una etapa inicial rápida 602

14.7 CATÁLISIS 605

Catálisis homogénea 605 Catálisis heterogénea 606
Enzimas 608

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 613 HABILIDADES CLAVE 614
ECUACIONES CLAVE 614 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 615
EJERCICIOS 616 EJERCICIOS ADICIONALES 622
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 624

Un panorama detallado Uso de métodos espectroscópicos para medir velocidades de reacción 580

La química en acción Bromuro de metilo en la atmósfera 590

La química en acción Convertidores catalíticos 608

La química y la vida Fijación del nitrógeno y nitrogenasa 610

15 Equilibrio químico 626

15.1 EL CONCEPTO DE EQUILIBRIO 628

15.2 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO 630

Cómo evaluar K_c 632 Constantes de equilibrio en términos de la presión, K_p 633 Constantes de equilibrio y unidades 635

15.3 INTERPRETAR Y TRABAJAR CON LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO 635

Magnitud de las constantes de equilibrio 635 Sentido de la ecuación química y K 636 Relación de las ecuaciones químicas y las constantes de equilibrio 637

15.4 EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS 639

15.5 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO 641

15.6 APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO 644

Predicción del sentido de la reacción 644 Cálculo de las concentraciones de equilibrio 645

15.7 PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER 648

Cambio en las concentraciones de reactivos o productos 649 Efectos de los cambios de volumen y presión 649 Efecto de los cambios de temperatura 651 Efecto de los catalizadores 654

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 657 HABILIDADES CLAVE 657
ECUACIONES CLAVE 658 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 658
EJERCICIOS 660 EJERCICIOS ADICIONALES 662
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 664

La química en acción El proceso Haber 631

La química en acción Control de las emisiones de óxido nítrico 656



16 Equilibrios ácido-base 666

16.1 ÁCIDOS Y BASES: UN REPASO BREVE 668

16.2 ÁCIDOS Y BASES DE BRØNSTED-LOWRY 668

El ion H^+ en agua 669 Reacciones de transferencia de protones 669
Pares conjugados ácido-base 670 Fuerzas relativas de ácidos y bases 672

16.3 LA AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA 673

El producto iónico del agua 674

16.4 LA ESCALA DE pH 675

El pOH y otras escalas "p" 678 Medición del pH 678

16.5 ÁCIDOS Y BASES FUERTES 679

Ácidos fuertes 679 Bases fuertes 680

16.6 ÁCIDOS DÉBILES 681

Cálculo de K_a a partir del pH 682 Porcentaje de ionización 683
Uso de K_a para calcular el pH 684 Ácidos polipróticos 688

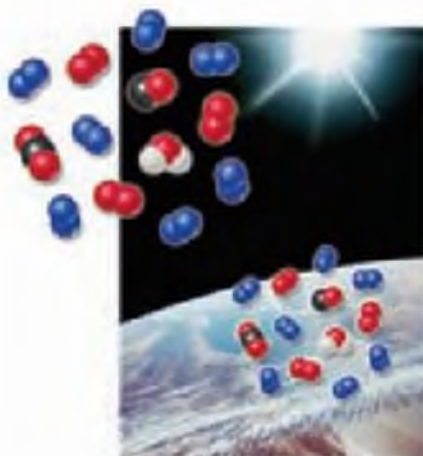


- 16.7 BASES DÉBILES 690**
Tipos de bases débiles 692
- 16.8 RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b 693**
- 16.9 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS DISOLUCIONES DE SALES 695**
Capacidad de un anión para reaccionar con agua 696 Capacidad de un catión para reaccionar con agua 696 Efecto combinado del catión y el anión en disolución 697
- 16.10 COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA 699**
Factores que influyen en la fuerza de los ácidos 699 Ácidos binarios 699 Oxiácidos 700 Ácidos carboxílicos 702
- 16.11 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS 704**
Hidrólisis de los iones metálicos 705
- RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 707 HABILIDADES CLAVE 708**
ECUACIONES CLAVE 708 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 709
EJERCICIOS 710 EJERCICIOS ADICIONALES 715
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 716
La química en acción Aminas y clorhidratos de amina 694
La química y la vida Comportamiento anfótero de los aminoácidos 703



17 Aspectos adicionales del equilibrio acuoso 718

- 17.1 EL EFECTO DEL IÓN COMÚN 720**
- 17.2 DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS 723**
Composición y acción de las disoluciones amortiguadoras 723 Cálculo del pH de una disolución amortiguadora 724 Capacidad amortiguadora e intervalos de pH 726 Adición de ácidos o bases fuertes a disoluciones amortiguadoras 727
- 17.3 TITULACIONES ÁCIDO-BASE 730**
Titulaciones ácido fuerte-base fuerte 730 Titulaciones ácido débil-base fuerte 733 Titulaciones de ácidos polipróticos 737
- 17.4 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD 737**
La constante del producto de solubilidad, K_{ps} 738 Solubilidad y K_{ps} 738
- 17.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD 741**
Efecto del ion común 741 Solubilidad y pH 742 Formación de iones complejos 745 Anfoterismo 748
- 17.6 PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN DE IONES 750**
Precipitación selectiva de iones 751
- 17.7 ANÁLISIS CUALITATIVO DE ELEMENTOS METÁLICOS 753**
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 756 HABILIDADES CLAVE 757
ECUACIONES CLAVE 757 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 757
EJERCICIOS 759 EJERCICIOS ADICIONALES 763
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 764
La química y la vida La sangre como una disolución amortiguadora 729
Un panorama detallado Limitaciones de los productos de solubilidad 741
La química y la vida Hundimientos 744
La química y la vida Caries dental y fluoración 747



18 Química ambiental 766

- 18.1 LA ATMÓSFERA TERRESTRE 768**
Composición de la atmósfera 769
- 18.2 REGIONES EXTERNAS DE LA ATMÓSFERA 770**
Fotodisociación 770 Fotoionización 772

- 18.3 OZONO EN LA ATMÓSFERA SUPERIOR 772**
 Adelgazamiento de la capa de ozono 774
- 18.4 QUÍMICA DE LA TROPOSFERA 775**
 Compuestos del azufre y lluvia ácida 776
 Monóxido de carbono 778
 Óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico 779
 Vapor de agua, dióxido de carbono y clima 780
- 18.5 EL OCÉANO MUNDIAL 783**
 Agua de mar 783 Desalinización 784
- 18.6 AGUA DULCE 785**
 Oxígeno disuelto y calidad del agua 786
 Tratamiento de suministros de agua municipales 786
- 18.7 QUÍMICA VERDE 788**
 Disolventes y reactivos 789 Otros procesos 790
 Los retos de la purificación del agua 790
- RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 792 HABILIDADES CLAVE 793**
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 794 EJERCICIOS 794
EJERCICIOS ADICIONALES 797 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 798
- Un panorama detallado* Otros gases invernadero 782
Un panorama detallado Ablandamiento del agua 788

19 Termodinámica química 800

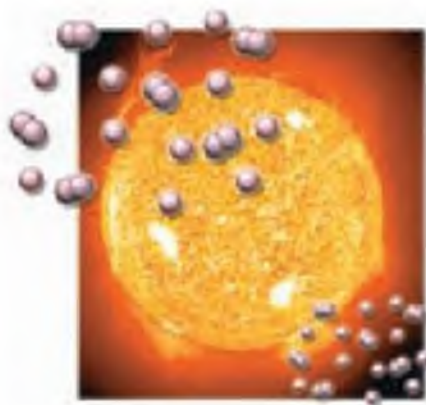
- 19.1 PROCESOS ESPONTÁNEOS 802**
 Un criterio de espontaneidad 804 Procesos reversibles e irreversibles 804
- 19.2 ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA 806**
 Cambio de entropía 806 ΔS en los cambios de fase 807
 La segunda ley de la termodinámica 808
- 19.3 INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA 809**
 Movimientos moleculares y energía 809
 Ecuación de Boltzmann y microestados 810
 Cómo hacer predicciones cualitativas sobre el ΔS 813
 La tercera ley de la termodinámica 816
- 19.4 CAMBIOS DE ENTROPÍA EN LAS REACCIONES QUÍMICAS 817**
 Cambios de entropía en el entorno 818
- 19.5 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS 819**
 Energía libre estándar de formación 822
- 19.6 ENERGÍA LIBRE Y TEMPERATURA 824**
- 19.7 ENERGÍA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO 826**
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 832 HABILIDADES CLAVE 832
ECUACIONES CLAVE 833 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 833
EJERCICIOS 834 EJERCICIOS ADICIONALES 839
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 840
- Un panorama detallado* El cambio de entropía cuando un gas se expande isotérmicamente 808
Un panorama detallado Entropía y probabilidad 812
La química y la vida La entropía y la vida 815
Un panorama detallado ¿Qué tiene de "libre" la energía libre? 822
La química y la vida Cómo impulsar las reacciones no espontáneas 830





20 Electroquímica 842

- 20.1 ESTADOS DE OXIDACIÓN Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN 844**
- 20.2 BALANCEO DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN 846**
Medias-reacciones 846 Balanceo de ecuaciones por el método de las medias-reacciones 846 Balanceo de ecuaciones para las reacciones que se llevan a cabo en una disolución básica 849
- 20.3 CELDAS VOLTAICAS 851**
Punto de vista molecular de los procesos de electrodos 854
- 20.4 FEM DE CELDA BAJO CONDICIONES ESTÁNDAR 855**
Potenciales de reducción estándar (media-celda) 856 Fuerzas de los agentes oxidantes y reductores 860
- 20.5 ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN 862**
FEM y ΔG 863
- 20.6 FEM DE CELDA BAJO CONDICIONES NO ESTÁNDAR 865**
La ecuación de Nemst 865 Celdas de concentración 867
- 20.7 BATERÍAS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE 870**
Baterías de plomo y ácido 871 Batería alcalina 872 Baterías de níquel-cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio 872
Celdas de combustible de hidrógeno 873
- 20.8 CORROSIÓN 874**
Corrosión del hierro 874 Prevención de la corrosión del hierro 875
- 20.9 ELECTRÓLISIS 876**
Aspectos cuantitativos de la electrólisis 878 Trabajo eléctrico 879
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 881 HABILIDADES CLAVE 882
ECUACIONES CLAVE 883 VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 883
EJERCICIOS 884 EJERCICIOS ADICIONALES 889
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 890
La química y la vida Latidos cardíacos y electrocardiografía 868
La química en acción Celdas de combustible de metanol directo 874



21 Química nuclear 892

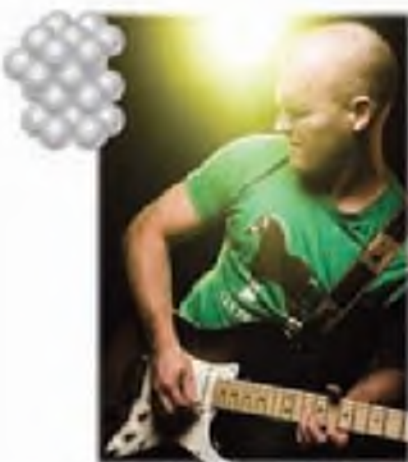
- 21.1 RADIATIVIDAD 894**
Ecuaciones nucleares 895 Tipos de desintegración radiactiva 896
- 21.2 PATRONES DE ESTABILIDAD NUCLEAR 898**
Relación de neutrones a protones 898 Series radiactivas 900
Observaciones adicionales 901
- 21.3 TRANSMUTACIONES NUCLEARES 901**
Aceleración de partículas cargadas 902 Uso de neutrones 903
Elementos transuránicos 903
- 21.4 VELOCIDADES DE DESINTEGRACIÓN RADIATIVA 903**
Fechado radiométrico 905 Cálculos basados en la vida media 905
- 21.5 DETECCIÓN DE RADIATIVIDAD 908**
Radiotrazadores 910
- 21.6 CAMBIOS DE ENERGÍA EN LAS REACCIONES NUCLEARES 911**
Energías de enlace nuclear 912
- 21.7 ENERGÍA NUCLEAR: FISIÓN 913**
Reactores nucleares 915
- 21.8 ENERGÍA NUCLEAR: FUSIÓN 918**
- 21.9 RADIACIÓN EN EL AMBIENTE Y EN LOS SISTEMAS VIVOS 919**
Dosis de radiación 920 Radón 921

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE	923	HABILIDADES CLAVE	924
ECUACIONES CLAVE	924	VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS	925
EJERCICIOS	925	EJERCICIOS ADICIONALES	928
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN	929		
<i>La química y la vida</i>	Aplicaciones médicas de los radiotrazadores 910		
<i>Un panorama detallado</i>	El amanecer de la era nuclear 915		
<i>La química en acción</i>	Aplicaciones ambientales de los radioisótopos 921		
<i>La química y la vida</i>	Radioterapia 922		

22 Química de los no metales 930

22.1	CONCEPTOS GENERALES: TENDENCIAS PERIÓDICAS Y REACCIONES QUÍMICAS	932
	Reacciones químicas	933
22.2	EL HIDRÓGENO	935
	Isótopos del hidrógeno	935
	Propiedades del hidrógeno	936
	Preparación de hidrógeno	936
	Usos del hidrógeno	937
	Compuestos binarios del hidrógeno	937
22.3	GRUPO 8A: LOS GASES NOBLES	938
	Compuestos de los gases nobles	939
22.4	GRUPO 7A: LOS HALÓGENOS	940
	Propiedades y preparación de los halógenos	940
	Usos de los halógenos	941
	Los halogenuros de hidrógeno	942
	Compuestos interhalógenos	943
	Oxiácidos y oxianiones	943
22.5	EL OXÍGENO	944
	Propiedades del oxígeno	944
	Preparación del oxígeno	944
	Usos del oxígeno	945
	Ozono	945
	Óxidos	946
	Peróxidos y superóxidos	948
22.6	LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 6A: S, Se, Te Y Po	948
	Características generales de los elementos del grupo 6A	949
	Presencia en la naturaleza y preparación de S, Se y Te	949
	Propiedades y usos del azufre, selenio y telurio	949
	Sulfuros	950
	Óxidos, oxiácidos y oxianiones de azufre	950
22.7	EL NITRÓGENO	952
	Propiedades del nitrógeno	952
	Preparación y usos del nitrógeno	952
	Compuestos hidrogenados del nitrógeno	953
	Óxidos y oxiácidos de nitrógeno	954
22.8	LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 5A: P, As, Sb Y Bi	956
	Características generales de los elementos del grupo 5A	956
	Presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del fósforo	957
	Halogenuros de fósforo	957
	Compuestos oxigenados del fósforo	958
22.9	EL CARBONO	960
	Formas elementales del carbono	961
	Óxidos de carbono	962
	Ácido carbónico y carbonatos	963
	Carburos	964
	Otros compuestos inorgánicos del carbono	965
22.10	LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A: Si, Ge, Sn Y Pb	965
	Características generales de los elementos del grupo 4A	965
	Presencia del silicio en la naturaleza y su preparación	966
	Silicatos	966
	Vidrio	968
	Silicones	969
22.11	EL BORO	969
	RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE	971
	HABILIDADES CLAVE	972
	VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS	973
	EJERCICIOS	974
	EJERCICIOS ADICIONALES	977
	EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN	978
	<i>Un panorama detallado</i>	La economía del hidrógeno 937
	<i>La química y la vida</i>	¿Cuánto perclorato es demasiado? 944
	<i>La química y la vida</i>	La nitroglicerina y las enfermedades cardíacas 956
	<i>La química y la vida</i>	Arsénico en el agua potable 960
	<i>La química en acción</i>	Fibras de carbono y materiales compuestos 962





23 Metales y metalurgia 980

23.1 PRESENCIA DE LOS METALES Y SU DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA 982

Minerales 982 Metalurgia 983

23.2 PIROMETALURGIA 984

La pirometalurgia del hierro 985 Formación de acero 986

23.3 HIDROMETALURGIA 987

Hidrometalurgia del oro 987 Hidrometalurgia del aluminio 988

23.4 ELECTROMETALURGIA 988

Electrometalurgia del sodio 988 Electrometalurgia del aluminio 989
Electrorrefinación del cobre 990

23.5 ENLACE METÁLICO 991

Propiedades físicas de los metales 992 Modelo de mar de electrones del enlace metálico 992 Modelo del orbital molecular para los metales 994

23.6 ALEACIONES 995

Compuestos intermetálicos 997

23.7 METALES DE TRANSICIÓN 998

Propiedades físicas 999 Configuraciones electrónicas y estados de oxidación 1000 Magnetismo 1001

23.8 QUÍMICA DE METALES DE TRANSICIÓN SELECTOS 1002

Cromo 1002 Hierro 1003 Cobre 1004

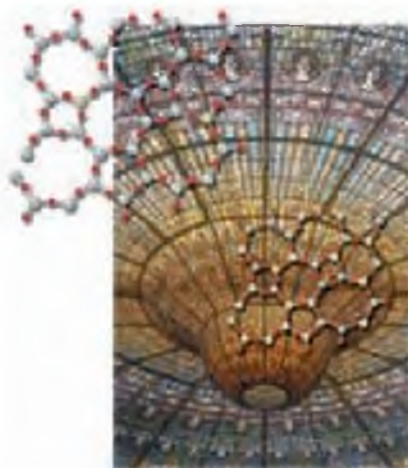
RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 1005 HABILIDADES CLAVE 1006

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 1007 EJERCICIOS 1008

EJERCICIOS ADICIONALES 1010 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 1012

Un panorama detallado Charles M. Hall 990

Un panorama detallado Aleaciones con memoria de forma 998



24 Química de los compuestos de coordinación 1012

24.1 COMPLEJOS METÁLICOS 1014

El desarrollo de la química de coordinación: teoría de Werner 1014
Enlace metal-ligando 1016 Cargas, números de coordinación y geometrías 1016

24.2 LIGANDOS CON MÁS DE UN ÁTOMO DONADOR 1019

Metales y quelatos en los sistemas vivos 1021

24.3 NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN 1025

24.4 ISOMERÍA 1026

Isomería estructural 1027 Estereoisomería 1027

24.5 COLOR Y MAGNETISMO 1031

Color 1031 Magnetismo 1033

24.6 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO 1033

Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos 1037
Complejos tetraédricos y cuadrados planos 1038

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 1042 HABILIDADES CLAVE 1043

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 1043 EJERCICIOS 1044

EJERCICIOS ADICIONALES 1046 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 1048

Un panorama detallado La entropía y el efecto quelato 1021

La química y la vida La batalla por el hierro en los sistemas vivos 1024

Un panorama detallado Color por transferencia de carga 1040

25 La química de la vida: química orgánica y biológica 1050

25.1 ALGUNAS CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS 1052

Estructura de las moléculas orgánicas 1052 Estabilidad de las
sustancias orgánicas 1053 Solubilidad y propiedades ácido-base
de sustancias orgánicas 1054

25.2 INTRODUCCIÓN A LOS HIDROCARBUROS 1054

25.3 ALCANOS, ALQUENOS Y ALQUINOS 1055

Estructura de los alcanos 1056 Isómeros estructurales 1057
Nomenclatura de los alcanos 1058 Cicloalcanos 1060 Reacciones de los
alcanos 1061 Alquenos 1062 Alquinos 1064 Reacciones de adición de
alquenos y alquinos 1065 Mecanismo de las reacciones de adición 1066
Hidrocarburos aromáticos 1068

25.4 GRUPOS ORGÁNICOS FUNCIONALES 1070

Alcoholes 1072 Éteres 1073 Aldehídos y cetonas 1073
Ácidos carboxílicos y ésteres 1074 Aminas y amidas 1077

25.5 QUIRALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA 1078

25.6 INTRODUCCIÓN A LA BIOQUÍMICA 1080

25.7 PROTEÍNAS 1080

Aminoácidos 1080 Polipéptidos y proteínas 1082
Estructura de las proteínas 1084

25.8 CARBOHIDRATOS 1086

Disacáridos 1087 Polisacáridos 1088

25.9 LÍPIDOS 1089

25.10 ÁCIDOS NUCLEICOS 1090

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE 1095 CONCEPTOS CLAVE 1096

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS 1096 EJERCICIOS 1097

EJERCICIOS ADICIONALES 1102 EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN 1103

La química en acción Gasolina 1061

La química y la vida Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) 1070

La química en acción Retrato de un producto químico orgánico 1076

La química y la vida Los orígenes de la quiralidad en los sistemas vivos 1085

Estrategias en química ¿Y ahora qué sigue? 1094



Apéndices

A Operaciones matemáticas 1104

B Propiedades del agua 1111

C Cantidades termodinámicas de sustancias
seleccionadas a 298.15 K (25 °C) 1112

D Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas 1115

E Potenciales estándar de reducción a 25 °C 1117

Respuestas a ejercicios seleccionados R-1

Respuestas a "Piénselo un poco" R-39

Glosario G-1

Índice I-1

Aplicaciones químicas y ensayos

Estrategias en química

Estimación de respuestas 26
La importancia de la práctica 28
Reconocimiento de patrones 58
Resolución de problemas 89
Cómo hacer un examen 106
Análisis de reacciones químicas 143
Uso de la entalpía como una guía 180
Cálculos que involucran muchas variables 404
¿Y ahora qué sigue? 1094

La química y la vida

Elementos necesarios para los organismos vivos 57
Monitoreo de la glucosa 102
Beber demasiada agua puede matarlo 147
Regulación de la temperatura del cuerpo humano 185
Espín nuclear e imágenes por resonancia magnética 236
El tamaño iónico marca la diferencia 265
El increíble desarrollo de los fármacos con litio 280
La química de la vista 367
Presión arterial 398
Vitaminas solubles en grasas y en agua 538
Gases de la sangre y buceo en aguas profundas 540
Anemia drepanocítica 559
Fijación del nitrógeno y nitrogenasa 610
Comportamiento anfótero de los aminoácidos 703
La sangre como una disolución amortiguadora 729
Hundimientos 744
Caries dental y fluoración 747
La entropía y la vida 815
Cómo impulsar las reacciones no espontáneas 830
Latidos cardiacos y electrocardiografía 868
Aplicaciones médicas de los radiotrazadores 910
Radioterapia 922
¿Cuánto perclorato es demasiado? 944
La nitroglicerina y las enfermedades cardiacas 956
Arsénico en el agua potable 960

La batalla por el hierro en los sistemas vivos 1024
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) 1070
Los orígenes de la quiralidad en los sistemas vivos 1085

La química en acción

La química y la industria química 4
La química en las noticias 18
Antiácidos 135
El automóvil híbrido 196
Los explosivos y Alfred Nobel 328
Orbitales y energía 380
Tuberías de gas 409
Separaciones de gases 420
Extracción mediante fluidos supercríticos 453
Alcance de las torres para telefonía celular 498
Reciclaje de plásticos 501
Hacia el automóvil de plástico 506
Pantallas de cristal líquido 513
Bromuro de metilo en la atmósfera 590
Convertidores catalíticos 608
El proceso Haber 631
Control de las emisiones de óxido nítrico 656
Aminas y clorhidratos de amina 694
Celdas de combustible de metanol directo 874
Aplicaciones ambientales de los radioisótopos 921
Fibras de carbono y materiales compuestos 962
Gasolina 1061
Retrato de un producto químico orgánico 1076

Un panorama detallado

El método científico 13
Fuerzas básicas 45
El espectrómetro de masas 48
Glenn Seaborg y el seaborgio 51
El aura del oro 143
Energía, entalpía y trabajo *P-V* 176

- La velocidad de la luz 214
- Medición y el principio de incertidumbre 225
- Densidad de probabilidad y funciones de probabilidad radial 230
- Evidencia experimental del espín electrónico 234
- Carga nuclear efectiva 260
- Cálculo de energías de red: ciclo de Born-Haber 304
- Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales 318
- Fases de orbitales atómicos y moleculares 373
- La ecuación del gas ideal 416
- La ecuación de Clausius-Clapeyron 456
- Difracción de rayos X por medio de cristales 465
- La tercera forma del carbono 468
- Los transistores 490
- Hidratos 533
- Disoluciones ideales con dos o más componentes volátiles 548
- Propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos 554
- Uso de métodos espectroscópicos para medir velocidades de reacción 580
- Limitaciones de los productos de solubilidad 741
- Otros gases invernadero 782
- Ablandamiento del agua 788
- El cambio de entropía cuando un gas se expande isotérmicamente 808
- Entropía y probabilidad 812
- ¿Qué tiene de "libre" la energía libre? 822
- El amanecer de la era nuclear 915
- La economía del hidrógeno 937
- Charles M. Hall 990
- Aleaciones con memoria de forma 998
- La entropía y el efecto quelato 1021
- Color por transferencia de carga 1040

Prefacio

PARA EL PROFESOR

Filosofía

Ésta es la decimoprimer edición de un libro que ha gozado de un éxito sin precedentes a lo largo de sus muchas ediciones. Sería justo preguntar por qué es necesaria otra edición. La respuesta radica, en parte, en la naturaleza misma de la química: una ciencia dinámica, en proceso de descubrimiento continuo. Nuevas investigaciones ofrecen nuevas aplicaciones de la química en otros campos de la ciencia y la tecnología. Además, los problemas ambientales y económicos han dado como resultado la modificación del papel de la química en la sociedad. Queremos que nuestro libro refleje ese carácter dinámico y cambiante. También queremos transmitir la emoción que experimentan los científicos cuando realizan nuevos descubrimientos y contribuyen a la explicación del mundo físico.

Además, en la actualidad los maestros de química tienen nuevas ideas con respecto a la forma de presentar la química, y muchas de esas nuevas ideas se reflejan en la forma en que está organizado el libro y cómo se presenta cada uno de los temas. Las nuevas tecnologías y los nuevos dispositivos para apoyar a los estudiantes durante su aprendizaje originan nuevas formas de presentar los materiales de enseñanza: Internet, las herramientas de proyección basadas en computadoras y medios de evaluación más efectivos, por nombrar solamente algunos. Todos estos factores tienen efecto sobre la manera en que se modifican los textos y cómo se elabora el material adicional de una edición a otra.

Al revisar el texto nos aseguramos de que se mantenga como una herramienta central, indispensable para el estudiante. Que sea material que pueda llevar a cualquier lugar y utilizarlo en cualquier momento; y como tal, sea un punto de parada obligatoria, y que contenga toda la información que el estudiante pudiera necesitar durante su aprendizaje, en el desarrollo de sus habilidades, como referencia, y para prepararse para un examen.

Creemos que los estudiantes son más entusiastas respecto al aprendizaje de la química cuando ven lo importante que resulta para lograr sus propias metas e intereses. Con esto en mente, resaltamos muchas aplicaciones importantes de la química en la vida cotidiana. Al mismo tiempo, el libro proporciona las bases de la química moderna que todo estudiante necesita para su desarrollo profesional y, de manera conveniente, como preparación para cursos de química más complejos.

Si el texto es para apoyarlo de manera efectiva en su rol de maestro, es importante que lo ponga como referencia a sus estudiantes. Hemos hecho lo mejor para mantener nuestra forma de escribir clara e interesante, y al libro atractivo y bien ilustrado. Más aún, en el texto proporcionamos numerosas ayudas para los estudiantes, esto incluye descripciones cuidadosamente ubicadas acerca de las estrategias para solucionar problemas. Juntos, tenemos muchos años de experiencia en la enseñanza. Esperamos que esto sea evidente en nuestras explicaciones y en la elección de los ejemplos.

Un libro de texto sólo es útil para los estudiantes, si el profesor lo permite. Este libro contiene muchas características que le pueden ayudar a los estudiantes a aprender, y que los puede guiar mientras adquieren una comprensión conceptual y habilidades para solucionar problemas. Pero el texto y todo el material complementario de apoyo deben ser coordinados por el profesor. Usted, como profesor, es la guía para que el libro se utilice adecuadamente. Por supuesto, sólo con su ayuda activa los estudiantes serán capaces de aprovechar de manera eficaz todo lo que el texto ofrece; aunque con algo de esfuerzo, ellos pueden centrar su aprendizaje en un tema, simplemente porque es interesante. Tome en cuenta las características del libro que pudieran elevar el aprecio de los estudiantes por la química, tales como los cuadros *La química en acción* y *La química y la vida* que muestran la manera como la química influye en la vida moderna y su relación con los procesos de la salud y de la vida.

Ponga mayor énfasis en la comprensión de los conceptos, y menos en la resolución de problemas algorítmicos y de resoluciones sencillas. Por ejemplo, invertir menos tiempo en la solución de problemas relacionados con la ley de los gases puede abrir la oportunidad para hablar de la química y el medio ambiente.

Organización y contenido

Los primeros cinco capítulos ofrecen una visión macroscópica y fenomenológica de la química. Los conceptos básicos que introdujimos como nomenclatura, estequiometría y termoquímica, proporcionan una base para muchos de los experimentos de laboratorio que por lo general se realizan en química. Creemos que una temprana introducción a la termoquímica es ideal, debido a que mucha de nuestra comprensión de los procesos químicos se basa en consideraciones relacionadas con el cambio de energía. Además, la termoquímica es importante cuando explicamos el tema de las entalpías de enlace. Creemos tener un método efectivo y equilibrado para enseñar termodinámica dentro de la química general. No es fácil caminar por la delgada línea entre (por un lado) tratar de enseñar mucho a un alto nivel y (por el otro lado) hacer demasiadas simplificaciones. Como en todo el libro, nos hemos enfocado en promover una comprensión *conceptual*, en lugar de presentar ecuaciones en las que el lector tenga que colocar números.

Los siguientes cuatro capítulos (capítulos 6 a 9) manejan la estructura atómica y los enlaces. Hemos conservado nuestra larga presentación de los orbitales atómicos. Para los estudiantes más avanzados, los cuadros llamados *Un panorama detallado* manejan funciones radiales de probabilidad y la naturaleza de los orbitales de anti-enlace. En el capítulo 7 mejoramos nuestra exposición sobre los radios atómicos y iónicos. Así, el enfoque del texto cambia al siguiente nivel de la organización de la materia: los estados de la materia (capítulos 10 y 11) y disoluciones (capítulo 13). Además, en esta sección incluimos un capítulo de aplicaciones sobre la química de materiales modernos (capítulo 12), el cual está construido sobre la comprensión del estudiante sobre los enlaces y las interacciones moleculares. Este capítulo fue revisado minuciosamente para que se mantuviera de acuerdo con los cambios en la tecnología, y se reorganizó para enfatizar una clasificación de materiales basados en las características de sus enlaces electrónicos. Este capítulo proporciona una oportunidad para mostrar cómo en ocasiones el concepto abstracto de los enlaces químicos tiene efectos sobre aplicaciones en el mundo real. La organización modular del capítulo le permitirá elaborar su plan de estudio para enfocarse en dichos materiales (semiconductores, polímeros, biomateriales, nanotecnología, etc.), los que sean más relevantes para sus estudiantes.

En los siguientes capítulos analizamos los factores que determinan la velocidad y el avance de las reacciones químicas: cinética (capítulo 14), equilibrio (capítulos 15 a 17), termodinámica (capítulo 19) y electroquímica (capítulo 20). Además, en esta sección existe un capítulo sobre química ambiental (capítulo 18), en el cual se aplican los conceptos explicados en los capítulos anteriores para analizar la atmósfera y la hidrósfera.

Después de una explicación sobre la química nuclear (capítulo 21), los capítulos finales repasan la química de los no metales, metales, química orgánica y bioquímica (capítulos 22 a 25). El capítulo 22 se acortó un poco y el capítulo 23 contiene un moderno tratamiento de la estructura y enlace de los metales. Al capítulo 25 se le agregó una breve explicación sobre los lípidos. Estos capítulos finales se desarrollaron de manera paralela y se pueden estudiar en cualquier orden.

La secuencia de capítulos proporciona una organización bastante estandarizada, aunque reconocemos que no todo el mundo expone los temas en el orden en el que lo presentamos aquí; por lo tanto, nos hemos asegurado de que los profesores puedan hacer cambios en la secuencia de enseñanza sin perder la comprensión del estudiante. En especial, muchos profesores prefieren ver los gases (capítulo 10) después de estequiometría o después de termoquímica en lugar de estados de la materia. El capítulo sobre gases está escrito para permitir este cambio *sin* interrumpir el flujo del material. También es posible tratar antes el balanceo de ecuaciones redox (secciones 20.1 y 20.2), posterior a la introducción de las reacciones redox de la sección 4.4. Por último, a algunos instructores les gusta cubrir la química orgánica (capítulo 25) justo después de los enlaces (capítulo 9). Un movimiento muy común.

Introduciremos a los estudiantes a la química orgánica e inorgánica descriptivas mediante la integración de ejemplos a través del texto. Encontrará ejemplos importantes y apropiados de química “real” insertados a lo largo de todos los capítulos, como medio para explicar los fundamentos y las aplicaciones. Por supuesto, algunos capítulos explican de manera más directa las propiedades de los elementos y sus componentes, especialmente los capítulos 4, 7, 12, 18 y 22 a 25. También incorporamos ejercicios de química orgánica e inorgánica descriptiva al final del capítulo.

Cambios en esta edición

Ya hemos mencionado algunos cambios realizados en capítulos individuales en la presente edición. De manera más amplia, hemos introducido varias características que son generales a lo largo del texto. Tradicionalmente *Química, la ciencia central* ha sido identificada por su claridad en la escritura, su precisión y extensión científica, sus ejercicios al final de cada capítulo y su consistencia con respecto al nivel de cobertura. Al hacer modificaciones, nos hemos asegurado de no comprometer esas características y al mismo tiempo respondimos a la retroalimentación recibida de los estudiantes con respecto a las ediciones anteriores. Para hacer el texto más fácil de utilizar, continuamos con el uso de un diseño abierto y limpio. Se revisaron e introdujeron las ilustraciones de ediciones anteriores que permiten una presentación más esquemática y amplia de los principios que se presentan. En general, se fortaleció el diseño gráfico con la finalidad de transmitir mejor la belleza, la emoción, y los conceptos de la química. Las fotografías al inicio de cada capítulo se integraron a la introducción con la finalidad de dar mayor relevancia al contenido del capítulo.

Seguimos presentando la sección A continuación al principio de cada capítulo (la cual tomamos de la novena edición), pero modificamos su formato para que el material sea más didáctico para los estudiantes. Los *conceptos de referencia* () continuarán proporcionando referencias de fácil identificación para el material cubierto con anterioridad en el libro. Los ensayos titulados *Estrategias en química*, que ofrecen consejos a los estudiantes respecto a la solución de problemas y a “pensar como un químico”, continuarán siendo una característica importante. Los ejercicios *Piénselo un poco* introducidos en la décima edición han probado ser muy populares, por ello incrementamos su número; son preguntas informales, más que preguntas específicas, que dan la oportunidad a los estudiantes de verificar si efectivamente comprenden el concepto mientras hacen su lectura. Continuamos con los ejercicios de la categoría *Visualización de conceptos*: ejercicios diseñados para facilitar la comprensión de conceptos a través del uso de modelos, gráficos y otros materiales visuales. Antecedan a los ejercicios de final de capítulo y cada uno ofrece la sección de referencia. Seguimos con el uso de gráficos de enfoque múltiple con el fin retratar representaciones conceptuales microscópicas, macroscópicas y simbólicas, de manera que los estudiantes puedan aprender a ver la química de la forma en que lo hacen los científicos, desde una variedad de perspectivas. Los *ejercicios de integración* dan a los estudiantes la oportunidad de resolver problemas más desafiantes que integren conceptos del presente capítulo con los de anteriores; también incrementamos su número.

Los nuevos ensayos de nuestras bien recibidas series *La química en acción* y *La química y la vida* enfatizan eventos mundiales, descubrimientos científicos y sucesos médicos que han ocurrido desde la publicación de la pasada edición. Mantenemos el énfasis en los aspectos positivos de la química sin ocultar los problemas que surgen en nuestro mundo cada vez más tecnológico. Nuestra meta es ayudar a los estudiantes a apreciar la perspectiva de la química en el mundo real y las formas en las cuales la química afecta nuestras vidas.

Otra de las modificaciones más importantes que verá a lo largo del texto es el uso de fórmulas estructurales condensadas para los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, ahora escribimos CH_3COOH para el ácido acético en lugar de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

También descubrirá que...

- Revisamos o remplazamos muchos de los ejercicios finales de cada capítulo, en especial, los ejercicios numerados con negro (aquellos que no tienen respuesta en el apéndice).
- Integramos más preguntas conceptuales dentro del material final de los capítulos.
- Agregamos los pasos *Análisis*, *Estrategia*, *Resolución* y *Comprobación* como método para resolver problemas a casi todos los ejercicios resueltos del libro para proporcionar una guía adicional a la solución de problemas.
- Ampliamos el uso de estrategias de doble columna para la solución de problemas en muchos de los ejercicios resueltos para delinear con mayor claridad el proceso de cálculos matemáticos, y así ayudar a los estudiantes a realizar mejor los cálculos matemáticos.
- Agregamos tanto la sección *Habilidades clave* como *Ecuaciones clave* al final del texto de cada capítulo para ayudar a los estudiantes a centrarse en sus estudios.

PARA EL ESTUDIANTE

Química. La ciencia central, decimoprimer edición, fue escrito para introducirlo en el mundo de la química moderna. En efecto, como autores estamos comprometidos con cada profesor para ayudarle a usted a aprender química. Con base en los comentarios de los estudiantes y de los profesores que han utilizado ediciones anteriores de este libro, creemos que hemos hecho un buen trabajo. Por supuesto, esperamos que el contenido evolucione a través de futuras ediciones. Le invitamos a que nos escriba y nos diga qué le gusta, así sabremos en dónde le fuimos de mayor ayuda; y qué le gustaría que mejoráramos, de modo que podamos mejorar el libro en ediciones posteriores. Nuestras direcciones electrónicas aparecen al final del prefacio.

Consejo para estudiar y aprender química

Aprender química requiere tanto la asimilación de muchos conceptos nuevos como del desarrollo de habilidades analíticas. En el libro proporcionamos numerosas herramientas para ayudarlo a triunfar en ambas. Si usted quiere tener éxito en su curso de química, tendrá que desarrollar buenos hábitos de estudio. Los cursos de ciencias, y en especial de química, demandan estrategias distintas a las de otros cursos. Le ofrecemos los siguientes consejos para que tenga éxito en su curso de química:

No se quede atrás! Mientras su curso de química avanza, los nuevos temas estarán elaborados sobre la base del material ya explicado. Si usted no revisa sus lecturas y la solución de problemas, tendrá muchas dificultades para seguir las lecturas y explicaciones de los temas nuevos. Se ha demostrado que estudiar justo antes de un examen es una manera poco efectiva de aprender cualquier tema, incluida la química.

Delimite el material de estudio. En ocasiones la cantidad de información que debe aprender parece ser abrumadora. Es necesario reconocer aquellos conceptos y habilidades que son especialmente importantes. Ponga atención en lo que su profesor considera más importante. Mientras avanza a través de los ejercicios resueltos y las asignaciones extraescolares, intente reconocer los principios y habilidades con los que tendrá que lidiar. Utilice la característica "A continuación..." al principio de cada capítulo para orientarse respecto a lo que es más importante. Una simple lectura del capítulo no será suficiente para un aprendizaje exitoso de los conceptos presentados y para las actividades de solución de problemas. Tendrá que estu-

diar los materiales asignados más de una vez. No ignore las secciones **Piénselo un poco**, **Ejercicios resueltos** y **Ejercicios de práctica**. Son las guías de lo que realmente estudiará. Las **Habilidades clave** y las **Ecuaciones clave**, al final de cada capítulo, le ayudarán a delimitar su estudio.

Mantenga en orden los apuntes de sus lecturas. Sus apuntes le proporcionarán un registro claro y conciso de lo que su profesor considera material importante para aprender. Utilice sus apuntes junto con el texto; es la mejor manera de determinar qué material estudiar.

Dé una hojeda al texto antes de que sea cubierto en clase. Revisar un tema antes de verlo en clase le hará más fácil tomar buenas notas. Primero lea la introducción y el resumen, luego lea rápidamente el texto del capítulo, ignore los ejercicios resueltos y las secciones suplementarias. Ponga atención a los títulos de las secciones y subsecciones, los cuales le darán una idea del alcance de los temas. Trate de no pensar que debe aprender y comprender todo rápidamente.

Después de su lectura en clase, lea cuidadosamente los temas cubiertos. Durante la clase, ponga atención en los conceptos presentados y en la aplicación de dichos conceptos en los ejercicios resueltos. Una vez que comprenda los ejercicios resueltos, pruebe sus aptitudes con los ejercicios de práctica.

Aprenda el lenguaje de la química. Durante su estudio de la química, encontrará muchas palabras nuevas. Es importante poner atención a ellas y entender su significado o el de las entidades a las cuales hace referencia. Saber cómo identificar sustancias químicas a partir de sus nombres es una habilidad importante: puede evitarle dolorosas equivocaciones durante las evaluaciones. Por ejemplo, “cloro” y “cloruro” hacen referencia a cosas muy diferentes.

Resuelva los ejercicios asignados en la parte final de cada capítulo. Resolver los ejercicios asignados por su profesor proporciona la práctica necesaria para recordar y aplicar las ideas fundamentales del capítulo. No es posible aprender solamente observando: debe ser un participante. Haga un esfuerzo sincero por resolver cada ejercicio por sí mismo; sin embargo, si queda atorado en alguno, pida ayuda a su profesor, a su asesor o a algún otro estudiante. Invertir más de 20 minutos en un solo ejercicio pocas veces es efectivo, a menos que el ejercicio sea particularmente desafiante.

Algunas cosas se aprenden fácilmente mediante el descubrimiento, mientras otras deben verse en tres dimensiones.

Lo más importante es trabajar duro, estudiar de manera efectiva y utilizar las herramientas que tiene a su disposición, sobre todo este libro. Queremos ayudarle a aprender más sobre el mundo de la química y que entienda por qué la química es la ciencia central. Si usted aprende química bien, puede ser el alma de la fiesta, impresionar a sus amigos y, desde luego pasar el curso con una buena calificación.

RECONOCIMIENTOS

La producción de un libro de texto es un esfuerzo que involucra a mucha gente, además de los autores. Muchas personas contribuyeron con trabajo duro y talento para la publicación de esta edición. Aunque sus nombres no aparecen en la portada del libro, su creatividad, tiempo y apoyo ha sido fundamental en todas las etapas de su desarrollo y producción.

Cada uno de nosotros se benefició enormemente de las conversaciones con los colegas y con la correspondencia tanto de los profesores como de los estudiantes. Nuestros colegas nos ayudaron enormemente al revisar el material, compartir sus puntos de vista y proporcionar sugerencias para mejorar el texto. En esta edición, además de los revisores técnicos, fuimos particularmente bendecidos con un excepcional grupo de revisores (verificadores) muy preparados que leyeron todo el material en busca de inconsistencias y errores tanto técnicos como tipográficos.

Revisores técnicos de la decimoprimer edición

Patricia Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Pamela Marks	Arizona State University
Todd L. Austell	University of North Carolina, Chapel Hill	Shelley Minter	Saint Louis University
Melita Balch	University of Illinois at Chicago	Jessica Orvis	Georgia Southern University
David L. Cedeño	Illinois State University	Jason Overby	College of Charleston
Elzbieta Cook	Louisiana State University	Amy L. Rogers	College of Charleston
Enriqueta Cortez	South Texas College	Mark Schraf	West Virginia University
Stephen Drucker	University of Wisconsin-Eau Claire	Susan M. Shih	College of DuPage
James M. Farrar	University of Rochester	David Soriano	University of Pittsburgh-Bradford
Gregory M. Ferrence	Illinois State University	Domenic J. Tiani	University of North Carolina, Chapel Hill
Paul A. Flowers	University of North Carolina at Pembroke	John B. Vincent	University of Alabama
Cheryl B. Frech	University of Central Oklahoma	Michael J. Van Stipdonk	Wichita State University
Kenneth A. French	Blinn College	Thomas R. Webb	Auburn University
Eric Goll	Brookdale Community College	Paul G. Wenthold	Purdue University
Carl A. Hoeger	University of California, San Diego	Wayne Wesolowski	University Of Arizona
Michael O. Hurst	Georgia Southern University	Charles A. Wilkie	Marquette University
Milton D. Johnston, Jr.	University of South Florida	Troy Wood	SUNY Buffalo
Robley J. Light	Florida State University	Dr. Susan M. Zirpoli	Slippery Rock University

Revisores verificadores de la decimoprimer edición

Margaret Asirvatham	University of Colorado	Barbara Mowery	York College
Louis J. Kirschenbaum	University of Rhode Island	Richard Perkins	University of Southwest Louisiana
Richard Langley	Stephen F. Austin State University	Kathy Thrush Shaginaw	Villanova University
Albert Martin	Moravian College	Maria Vogt	Bloomfield College
Stephen Mezyk	California State University, Long Beach		

Participantes en el foro MasteringChemistry

Phil Bennett	Santa Fe Community College	Bob Pribush	Butler University
Jo Blackburn	Richland College	Al Rives	Wake Forest University
John Bookstaver	St. Charles Community College	Joel Russell	Oakland University
David Carter	Angelo State University	Greg Szulczewski	University of Alabama, Tuscaloosa
Doug Cody	Nassau Community College	Matt Tarr	University of New Orleans
Tom Dowd	Harper College	Dennis Taylor	Clemson University
Palmer Graves	Florida International University	Harold Trimm	Broome Community College
Margie Haak	Oregon State University	Emanuel Waddell	University of Alabama, Huntsville
Brad Herrick	Colorado School of Mines	Kurt Winklemann	Florida Institute of Technology
Jeff Jenson	University of Findlay	Klaus Woelk	University of Missouri, Rolla
Jeff McVey	Texas State University	Steve Wood	Brigham Young University
Gary Michels	Creighton University		

Revisores técnicos de las ediciones previas de *Química, la ciencia central*

S.K. Airee	University of Tennessee	Leon Borowski	Diablo Valley College
John J. Alexander	University of Cincinnati	Simon Bott	University of Houston
Robert Allendoerfer	SUNY Buffalo	Kevin L. Bray	Washington State University
Patricia Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Daeg Scott Brenner	Clark University
Sandra Anderson	University of Wisconsin	Gregory Alan Brewer	Catholic University of America
John Arnold	University of California	Karen Brewer	Virginia Polytechnic Institute and State University
Socorro Arteaga	El Paso Community College	Edward Brown	Lee University
Rosemary Bartoszek-Loza	The Ohio State University	Gary Buckley	Cameron University
Boyd Beck	Snow College	Carmela Byrnes	Texas A&M University
Amy Beilstein	Centre College	B. Edward Cain	Rochester Institute of Technology
Victor Berner	New Mexico Junior College	Kim Calvo	University of Akron
Narayan Bhat	University of Texas, Pan American	Donald L. Campbell	University of Wisconsin
Merrill Blackman	United States Military Academy	Gene O. Carlisle	Texas A&M University
Salah M. Blaih	Kent State University	Elaine Carter	Los Angeles City College
James A. Boiani	SUNY Geneseo	Robert Carter	University of Massachusetts

Ann Cartwright	San Jacinto Central College	Siam Kahmis	University of Pittsburgh
Dana Chatellier	University of Delaware	Steven Keller	University of Missouri
Stanton Ching	Connecticut College	John W. Kenney	Eastern New Mexico University
Paul Chirik	Cornell University	Neil Kestner	Louisiana State University
William Cleaver	University of Vermont	Leslie Kinsland	University of Louisiana
Beverly Clement	Blinn College	Donald Kleinfelter	University of Tennessee, Knoxville
Robert D. Cloney	Fordham University	David Kort	George Mason University
John Collins	Broward Community College	George P. Kreishman	University of Cincinnati
Edward Werner Cook	Tunxis Community Technical College	Paul Kreiss	Anne Arundel Community College
Elzbieta Cool	University of Calgary	Manickham Krishnamurthy	Howard University
Thomas Edgar Crumm	Indiana University of Pennsylvania	Brian D. Kybett	University of Regina
Dwaine Davis	Forsyth Tech Community College	William R. Lammela	Nazareth College
Ramón López de la Vega	Florida International University	John T. Landrum	Florida International University
Nancy De Luca	University of Massachusetts, Lowell	Richard Langley	Stephen F. Austin State University
	North Campus	N. Dale Ledford	University of South Alabama
	Georgetown University	Ernestine Lee	Utah State University
Angel de Dios	Glendale Community College	David Lehmuhl	University of Southern Colorado
John M. DeKorte	Tennessee State University	Donald E. Linn, Jr.	Indiana University-Purdue University
Daniel Domin	University of Toronto		Indianapolis
James Donaldson	University of Akron	David Lippmann	Southwest Texas State
Bill Donovan	Indiana University-Purdue University at	Patrick Lloyd	Kingsborough Community College
Ronald Duchovic	Fort Wayne	Encarnacion Lopez	Miami Dade College, Wolfson
	Southwest Texas State University	Arthur Low	Tarleton State University
David Easter	United States Military Academy	Gary L. Lyon	Louisiana State University
Joseph Ellison	East Carolina University	Preston J. MacDougall	Middle Tennessee State University
George O. Evans II	University of Northern Colorado	Jeffrey Madura	Duquesne University
Clark L. Fields	Lindenwood University	Larry Manno	Triton College
Jennifer Firestone	College of New Jersey	Asoka Marasinghe	Moorhead State University
Jan M. Fleischer	Laney College	Earl L. Mark	ITT Technical Institute
Michelle Fossum	Tidewater Community College	Albert H. Martin	Moravian College
Roger Frampton	University of Minnesota	Przemyslaw Maslak	Pennsylvania State University
Joe Franek	California State University	Hilary L. Maybaum	ThinkQuest, Inc.
David Frank	Moraine Valley College	Armin Mayr	El Paso Community College
Ewa Fredette	Santa Rosa Junior College	Marcus T. McEllistrem	University of Wisconsin
Karen Frindell	Oklahoma State University	Craig McLauchlan	Illinois State University
John I. Gelder	Mesa Community College	William A. Meena	Valley College
Paul Gilletti	Pennsylvania State University	Joseph Merola	Virginia Polytechnic Institute and
Peter Gold	Central Methodist College		State University
James Gordon	Iowa State University	Stephen Mezyk	California State University
Thomas J. Greenbowe	University of Missouri	Eric Miller	San Juan College
Michael Greenlief	Montana State University	Gordon Miller	Iowa State University
Eric P. Grimsrud	University of Colorado	Massoud (Matt) Miri	Rochester Institute of Technology
John Hagadorn	Louisiana State University	Mohammad Moharezzadeh	Bowie State University
Randy Hall	New York University	Tracy Morkin	Emory University
John M. Halpin	University of Southern Indiana	Barbara Mowery	Yorktown, VA
Marie Hankins	St. Olaf College	Kathleen E. Murphy	Daemen College
Robert M. Hanson	Marquette University	Kathy Nabona	Austin Community College
Daniel Haworth	Blinn College	Robert Nelson	Georgia Southern University
Inna Hefley	Trinity College	Al Nichols	Jacksonville State University
David Henderson	Barry University	Ross Nord	Eastern Michigan University
Paul Higga	Florida International University	Mark Ott	Jackson Community College
Gary G. Hoffman	Marywood University	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Deborah Hokien	Fayetteville Tech Community College	Robert T. Paine	University of New Mexico
Robin Horner	Moraine Valley College	Sandra Patrick	Malaspina University College
Roger K. House	South Dakota State University	Mary Jane Patterson	Brazosport College
William Jensen	County College of Morris	Tammi Pavelec	Lindenwood University
Janet Johannessen	Southern Alberta Institute of Technology	Albert Payton	Broward Community College
Andrew Jones	Fayetteville State University	Christopher J. Peeples	University of Tulsa
Booker Juma	East Tennessee State University	Kim Percell	Cape Fear Community College
Ismail Kady			

Gita Perkins	Estrella Mountain Community College	Vince Sollimo	Burlington Community College
Richard Perkins	University of Louisiana	Eugene Stevens	Binghamton University
Nancy Peterson	North Central College	James Symes	Cosumnes River College
Robert C. Pfaff	Saint Joseph's College	Iwao Teraoka	Polytechnic University
John Pfeffer	Highline Community College	Kathy Thrush	Villanova University
Lou Pignolet	University of Minnesota	Edmund Tisko	University of Nebraska at Omaha
Bernard Powell	University of Texas	Richard S. Treptow	Chicago State University
Jeffrey A. Rahn	Eastern Washington University	Michael Tubergen	Kent State University
Steve Rathbone	Blinn College	Claudia Turro	The Ohio State University
Scott Reeve	Arkansas State University	James Tyrell	Southern Illinois University
John Reissner	University of North Carolina	Philip Verhalen	Panola College
Helen Richter	University of Akron	Ann Verner	University of Toronto at Scarborough
Thomas Ridgway	University of Cincinnati	Edward Vickner	Gloucester County Community College
Mark G. Rockley	Oklahoma State University		
Lenore Rodicio	Miami Dade College	John Vincent	University of Alabama
Jimmy R. Rogers	University of Texas at Arlington	Maria Vogt	Bloomfield College
Steven Rowley	Middlesex Community College	Tony Wallner	Barry University
James E. Russo	Whitman College	Lichang Wang	Southern Illinois University
Theodore Sakano	Rockland Community College	Karen Weichelman	University of Louisiana-Lafayette
Michael J. Sanger	University of Northern Iowa	Laurence Werbelow	New Mexico Institute of Mining and Technology
Jerry L. Sarquis	Miami University		
James P. Schneider	Portland Community College	Sarah West	University of Notre Dame
Mark Schraf	West Virginia University	Linda M. Wilkes	University at Southern Colorado
Gray Scrimgeour	University of Toronto	Darren L. Williams	West Texas A&M University
Paula Secondo	Western Connecticut State University	Thao Yang	University of Wisconsin
David Shinn	University of Hawaii at Hilo	David Zax	Cornell University

También queremos expresar nuestra gratitud a muchos de los miembros del equipo de Prentice Hall cuyo arduo trabajo, imaginación y compromiso contribuyeron de manera importante en la presentación final de esta edición. Nicole Folchetti, nuestra editora en jefe, quien trajo energía e imaginación no solamente a esta edición sino desde las anteriores; Andrew Gilfillan, nuestro editor de química, por su entusiasmo y apoyo; Jonathan Colon, asistente editorial, quien coordinó todas las revisiones técnicas y verificaciones; Ray Mullaney, nuestro editor de desarrollo en jefe, quien ha estado con nosotros desde la primera edición del libro, guió su evolución, le inyectó su estilo y calidad; Karen Nein, nuestro editor de desarrollo, cuya diligencia y cuidadosa atención al detalle fue invaluable para esta revisión; Marcia Youngman, nuestro redactora, por su ojo detallista; Maureen Eide, nuestra directora de arte, quien se hizo cargo de la compleja tarea de llevar nuestros bosquejos a su forma final; Jennifer Hart, quien coordinó todos los complementos que acompañan al libro; Donna Young, nuestra editora de producción, quien siempre estuvo disponible a cualquier hora del día o de la noche, y administró las complejas responsabilidades de concentrar el diseño, las fotografías y el texto con eficiencia y buen gusto. El equipo de Prentice Hall es de primera.

Existen muchas personas más que merecen un reconocimiento especial, incluidas las siguientes: Jerry Marshall (Truitt and Marshall), nuestro investigador de fotografías, muy efectivo a la hora de encontrar las imágenes que dieran vida a la química para los estudiantes; Linda Brunauer (University of Santa Clara) por sus maravillosos esfuerzos en la preparación de la *edición con notas para el profesor*; Roxy Wilson (University of Illinois) por realizar la difícil tarea de preparar las soluciones para los ejercicios finales de cada capítulo.

Por último, queremos dar las gracias a nuestras familias y amigos por su amor, apoyo, motivación y paciencia durante el desarrollo de esta decimoprimer edición.

Theodore L. Brown
School of Chemical Sciences
University of Illinois,
Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801
tlbrown@uiuc.edu

H. Eugene LeMay, Jr.
Department of Chemistry
University of Nevada
Reno, NV 89557
lemay@unr.edu

Bruce E. Bursten
College of Arts and Sciences
University of Tennessee
Knoxville, TN 37996
bbursten@utk.edu

Catherine J. Murphy
Department of Chemistry
and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC 29208
murphy@mail.chem.sc.edu

Patrick M. Woodward
Department of Chemistry
The Ohio State University
Columbus, OH 43210
woodward@chemistry.
ohio-state.edu

Lista de recursos

Para los estudiantes

MasteringChemistry: es el primer sistema en línea para tareas y aprendizaje. Proporciona problemas seleccionados del final de cada capítulo, así como cientos de tutoriales con calificación automática, retroalimentación con respuesta inmediata y preguntas sencillas por petición. Basándose en una extensa investigación sobre los conceptos precisos con los que los estudiantes sufren, MasteringChemistry responde increíblemente a sus necesidades inmediatas de aprendizaje, con lo que optimizará el tiempo de estudio.

Solución para los ejercicios numerados con rojo

Las respuestas cortas a los ejercicios en rojo se encuentran en el apéndice del texto.

Virtual ChemLab: un sencillo programa de simulación para cinco diferentes laboratorios de química general, que se pueden utilizar como complemento para un laboratorio húmedo, para actividades previas al laboratorio y posteriores al laboratorio, para tareas o asignación de cuestionarios, o para demostraciones en clase. (Se vende por separado).

Para los profesores

Manual de soluciones Este manual contiene todos los ejercicios que aparecen al final de cada capítulo.

Centro de recursos para el profesor en CD-DVD

Esta herramienta proporciona una colección integral de recursos para hacer más eficiente y efectivo el uso de su tiempo. Incluye cuatro presentaciones preelaboradas en PowerPoint™. La primera presentación contiene las imágenes incluidas en las laminillas de PowerPoint. La segunda incluye una completa lectura en línea que el lector puede modificar. Las dos presentaciones finales contienen ejercicios resueltos trabajados “en el capítulo” y preguntas para utilizarlas con sistemas de respuesta en clase.

Test Item File Este archivo de preguntas para examen proporciona una selección de más de 4000 preguntas de evaluación.

Manual de recursos para el profesor Organizado por capítulo, este manual ofrece la lectura de resúmenes detallados y descripciones completas de todas las lecturas de demostración, los medios interactivos de gran importancia, errores comunes de los estudiantes, y más.

Acerca de los autores



THEODORE L. BROWN recibió su doctorado de la Michigan State University en 1956. Desde entonces ha sido miembro del profesorado de la University of Illinois, Urbana-Champaign, en donde hasta el día de hoy es profesor emérito de química. De 1980 a 1986, fungió como vicerrector de investigación y decano en The Graduate College, y de 1987 a 1993 como director fundador del Arnold y Mabel Beckman Institute for Advanced Science and Technology. El profesor Brown ha sido miembro de la Alfred P. Sloan Foundation Research y ha sido galardonado como miembro Guggenheim. En 1972 fue galardonado con el premio de Investigación en Química Inorgánica de la American Chemical Society, y en 1993 recibió el premio de la American Chemical Society por su distinguido servicio en favor de la química inorgánica. Fue elegido miembro de la American Association for the Advancement of Science y la American Academy of Arts and Sciences.



H. EUGENE LEMAY, JR., realizó su licenciatura en química en la Pacific Lutheran University (Washington), y en 1966 recibió su doctorado en química por la University of Illinois (Urbana). Luego se integró al profesorado de la University of Nevada, en Reno, en donde actualmente es profesor emérito de química. Ha sido profesor visitante de la University of North Carolina en Chapel Hill, de la University College of Wales en Gran Bretaña, y de la University of California, en Los Angeles. El profesor LeMay es un efectivo y popular profesor, quien por más de 35 años ha enseñado a miles de estudiantes universitarios. Conocido por la claridad de sus escritos y su sentido del humor, ha recibido diversos reconocimientos, incluido el premio al profesor distinguido del año (1991) y el primer premio de enseñanza para regentes, por parte de la junta de regentes de la University of Nevada.



BRUCE E. BURSTEN en 1978 recibió su doctorado de la University of Wisconsin. Después de dos años como miembro posdoctoral de la National Science Foundation de la University of Texas A&M, se unió al profesorado de la Ohio State University, en donde alcanzó el rango de profesor universitario distinguido. En el 2005, se movió a su actual cargo en la University of Tennessee en Knoxville como profesor distinguido de la cátedra de química y decano del College of Arts and Sciences. El profesor Bursten ha sido profesor titular en la Camilla and Henry Dreyfus Foundation y miembro investigador de la Alfred P. Sloan Foundation, también fue electo miembro de la American Association for the Advancement of Science. En la Ohio State University recibió el premio al profesor distinguido en 1982 y en 1996, el premio al profesor destacado del Arts and Sciences Student Council en 1984, y el premio de distinción académica universitaria en 1990. Recibió la medalla y premio Spiers Memorial de la Royal Society of Chemistry en 2003, y la medalla Morley de la Cleveland Section de la American Chemical Society en 2005. Fue electo presidente de la American Chemical Society durante 2008. Además de sus actividades y servicios en la enseñanza, el programa de investigación del profesor Bursten se enfoca en los compuestos de los metales de transición y de los actínidos.



CATHERINE J. MURPHY en 1986 obtuvo el título en dos licenciaturas, una en química y la otra en bioquímica, por parte de la University of Illinois, Urbana-Champaign. En 1990 concluyó su doctorado en química en la University of Wisconsin en 1990. De 1990 a 1993, fue miembro de la National Science Foundation y de National Institutes of Health Posdoctoral en el Instituto Tecnológico de California. En 1993, se unió al profesorado de la University of South Carolina, Columbia, en donde se desempeña como profesora de la cátedra F. Lipscomb de química. La profesora Murphy ha sido honrada como investigadora y como profesora adjunta de Camille Dreyfus, miembro investigador de la Alfred P. Sloan Foundation, becaria Cottrell de la Research Corporation, ganadora del premio CAREER de la National Science Foundation, y posteriormente premio NSF por creatividad especial. También ha recibido el premio de excelencia USC Mortar Board como profesora, el premio USC Goleen Key Faculty por integración creativa en la investigación y enseñanza universitaria, el premio USC Michael J. Mungo por enseñanza universitaria, y el premio USC Outstanding Undergraduate Research Mentor. Desde 2006, la profesora Murphy ha prestado sus servicios como Editora Senior del *Journal of Physical Chemistry*. El programa de investigación de la profesora Murphy se centra en la síntesis y las propiedades ópticas de los nanomateriales inorgánicos, y la estructura local y la dinámica del ADN de doble hélice.

Autor invitado



PATRICK M. WOODWARD en 1991 recibió el título en dos licenciaturas: en química y en ingeniería, en la Idaho State University. En 1996 recibió su grado de maestría en ciencias de los materiales y su doctorado en química en la Oregon State University. Pasó dos años como investigador de posdoctorado en el departamento de Física en el Brookhaven National Laboratory. En 1998, se unió al profesorado del departamento de química en la Ohio State University, en donde actualmente ostenta el título de profesor asociado. Ha sido profesor visitante en la University of Bordeaux en Francia, y en la University of Sydney, en Australia. El profesor Woodward ha sido miembro investigador en la Alfred P. Sloan Foundation y ganador del premio CAREER de la National Science Foundation. Actualmente presta sus servicios como editor asociado en el *Journal of Solid State Chemistry* y como director del programa REEL de Ohio, un centro patrocinado por la NFS que se encarga de llevar experimentos de investigación reales a los laboratorios de clase de primero o segundo año de 15 colegios y universidades a lo largo del estado de Ohio. El programa de investigación del profesor Woodward se centra en la comprensión de las relaciones entre los enlaces, la estructura y las propiedades de los materiales funcionales inorgánicos de estado sólido.

INTRODUCCIÓN: MATERIA Y MEDICIÓN

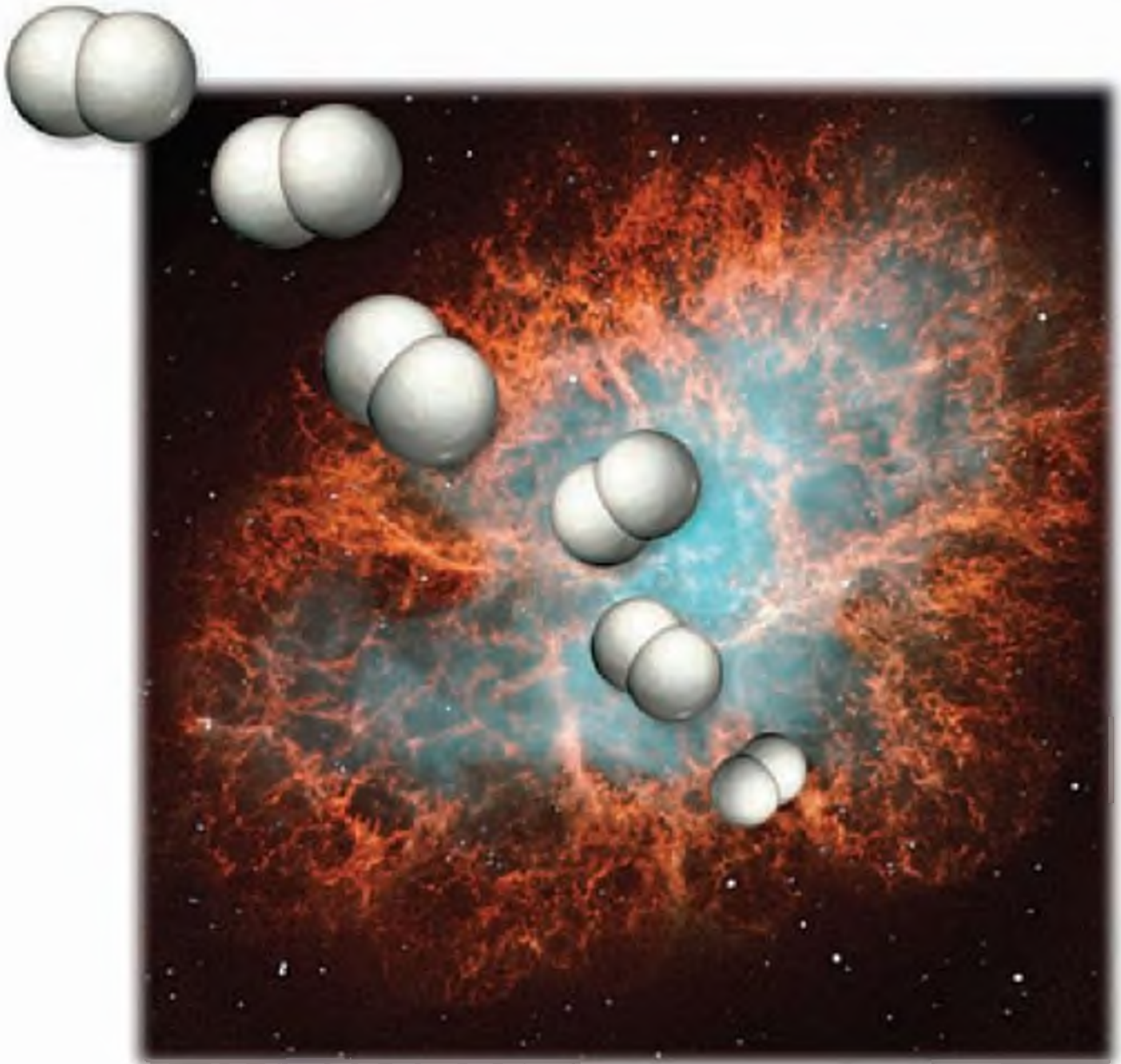


IMAGEN CAPTADA POR EL TELESCOPIO ESPACIAL HUBBLE de la nebulosa Crab, restos en expansión de una estrella supernova que explotó a 6 años luz de la Tierra. Los filamentos anaranjados son los restos de la estrella formados en su mayoría de hidrógeno, el elemento más simple y abundante en el universo. El hidrógeno está presente como moléculas en las regiones frías, como átomos en las regiones calientes y como iones en las regiones más calientes. Los procesos que ocurren dentro de las estrellas son responsables de la creación de otros elementos químicos a partir del hidrógeno.

A CONTINUACIÓN...

1.1 El estudio de la química
Comenzamos con una breve perspectiva de lo que trata la química y por qué es útil aprenderla.

1.2 Clasificaciones de la materia
Después analizaremos algunas formas fundamentales de clasificar los materiales, distinguiendo entre las *sustancias puras* y las *mezclas*, y observando que existen dos tipos fundamentales diferentes de sustancias puras: *dementos* y *compuestos*.

1.3 Propiedades de la materia
Luego consideraremos algunas de las diferentes características, o *propiedades*, que utilizamos para caracterizar, identificar y separar las sustancias.

1.4 Unidades de medición
Veremos que muchas propiedades se basan en mediciones cuantitativas que involucran números y

unidades. Las unidades de medición que se utilizan en la ciencia son las del *sistema métrico*, un sistema de medición decimal.

1.5 Incertidumbre en las mediciones
También veremos que la incertidumbre inherente a todas las cantidades medidas se expresa con el número de *cifras significativas* que se utilizan para representar un número. Las cifras significativas también se utilizan para expresar la incertidumbre asociada con los cálculos que involucran las cantidades medidas.

1.6 Análisis dimensional
Observaremos que las unidades, así como los números, acompañan cualquier cálculo, y que obtener las unidades correctas en el resultado de un cálculo es una manera importante de verificar si dicho cálculo es correcto.

¿ALGUNA VEZ SE HA PREGUNTADO por qué el hielo se derrite y el agua se evapora?, ¿por qué en otoño las hojas cambian de color?
y ¿cómo una batería genera electricidad?
¿Por qué los alimentos retardan su descomposición si los mantenemos fríos, y cómo es que nuestro cuerpo utiliza los alimentos para vivir?

La química responde a éstas y a muchas otras preguntas similares. La **química** estudia los materiales y los cambios que experimentan. Uno de los atractivos de aprender química es ver cómo los principios químicos se aplican a todos los aspectos de nuestras vidas, desde las actividades cotidianas, como encender un cerillo, hasta las cuestiones de mayor trascendencia como el desarrollo de medicamentos para curar el cáncer. Los principios químicos también aplican en las lejanías de nuestra galaxia (fotografía que presenta este capítulo), así como en nuestros alrededores.

Este primer capítulo sienta las bases para nuestro estudio de la química, mediante un panorama general de lo que trata y del manejo de algunos conceptos fundamentales de la materia y las mediciones científicas. La lista anterior, titulada “A continuación...”, nos muestra un panorama breve de la organización de este capítulo y algunas ideas que consideraremos. Conforme estudie, tenga presente que los hechos y los conceptos químicos que le pedirán aprender no representan un fin por sí mismos, sino herramientas que le ayudarán a comprender mejor el mundo que le rodea.

1.1 EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA

Antes de viajar a una ciudad desconocida puede resultar útil consultar un mapa que le dé una idea de a dónde se dirige. Debido a que el estudiante puede no estar familiarizado con la química, es conveniente que tenga una idea general de lo que le espera antes de embarcarse en su viaje. De hecho, incluso podría preguntarse por qué va a realizarlo.

Perspectiva atómica y molecular de la química

La química estudia las propiedades y el comportamiento de la materia. La **materia** es el material físico del universo; es todo lo que tenga masa y ocupe espacio. Una **propiedad** es cualquier característica que nos permita reconocer un tipo particular de materia y distinguirla de otros tipos. Este libro, su cuerpo, las ropas que usa y el aire que respira son ejemplos de materia. No todas las formas de materia son tan comunes o tan familiares. Innumerables experimentos han demostrado que la enorme variedad de materia de nuestro mundo se debe a combinaciones de aproximadamente 100 sustancias muy básicas, o fundamentales, conocidas como **elementos**. Conforme avancemos en este libro, trataremos de relacionar estas propiedades de la materia con su composición, es decir, con los elementos particulares que contiene.

La química también proporciona los antecedentes para comprender las propiedades de la materia en términos de **átomos**, los bloques de construcción infinitesimalmente más pequeños de la materia. Cada elemento se compone de un solo tipo de átomo. Veremos que las propiedades de la materia se relacionan no sólo con el tipo de átomos que contiene (su *composición*), sino también con el arreglo de estos átomos (su *estructura*).

Los átomos se pueden combinar para formar **moléculas** en las que dos o más átomos se unen en formas específicas. A lo largo de este libro representaremos las moléculas con esferas de colores para mostrar cómo se enlazan entre sí sus átomos constituyentes (Figura 1.1 ▼). El color proporciona una forma sencilla y conveniente de distinguir los átomos de diferentes elementos. Como ejemplos, compare las moléculas del etanol y del etilenglicol de la figura 1.1. Observe que estas moléculas tienen composiciones y estructuras diferentes. El etanol sólo contiene un átomo de oxígeno, el cual se representa con una esfera roja. En contraste, el etilenglicol tiene dos átomos de oxígeno.

Incluso las diferencias aparentemente pequeñas en la composición o estructura de las moléculas pueden ocasionar grandes diferencias en sus propiedades. El etanol, también conocido como alcohol de grano, es el alcohol de las bebidas como la cerveza y el vino. Por otra parte, el etilenglicol es un líquido viscoso que se utiliza en los automóviles como anticongelante. Las propiedades de estas dos sustancias difieren en muchos sentidos, incluyendo las temperaturas a las que se congelan y hierven. Las actividades biológicas de las dos moléculas también son

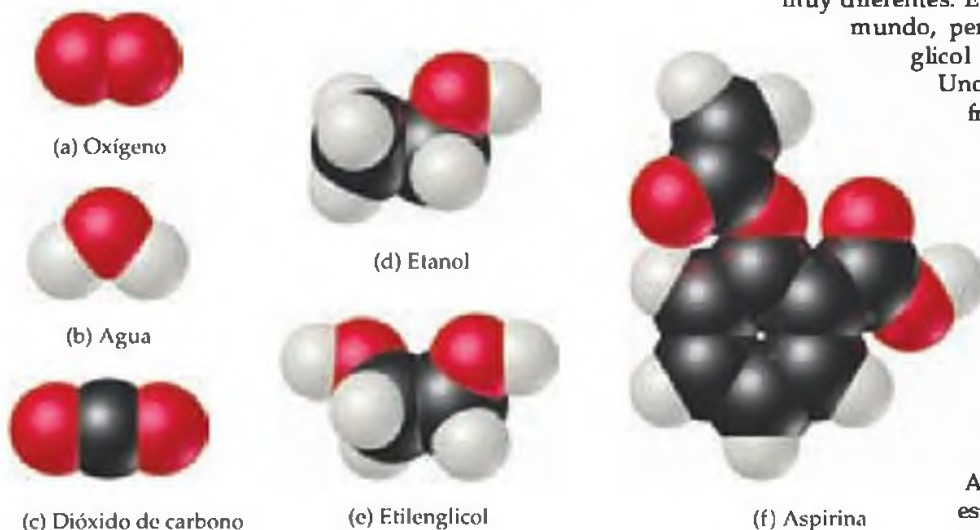
muy diferentes. El etanol se consume alrededor del mundo, pero *nunca* debe consumirse etilenglicol debido a que es altamente tóxico.

Uno de los retos que los químicos enfrentan es alterar la composición o estructura de las moléculas de forma controlada para crear nuevas sustancias con propiedades diferentes.

Todo cambio en el mundo observable, desde el agua en ebullición hasta los cambios que ocurren cuando nuestros cuerpos combaten los virus invasores, se basa en el mundo no observable de los átomos y las moléculas.

Así, conforme avancemos en nuestro estudio de la química, nos encontraremos pensando en dos mundos:

▼ **Figura 1.1 Modelos moleculares.** Las esferas blancas, gris oscuro y rojas representan átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente.



el *macroscópico* de objetos de tamaño ordinario (*macro* = grande), y el *submicroscópico* de átomos y moléculas. Efectuamos nuestras observaciones en el mundo macroscópico (en el laboratorio, y en nuestro entorno cotidiano). Sin embargo, para comprender ese mundo, debemos visualizar el comportamiento de los átomos y moléculas en el nivel microscópico. La química es la ciencia que busca comprender las propiedades y el comportamiento de la materia mediante el estudio de las propiedades y el comportamiento de los átomos y moléculas.

PIÉNSELO UN POCO

(a) En números redondos, ¿aproximadamente cuántos elementos existen? (b) ¿Cuáles partículas submicroscópicas son los bloques de construcción de la materia?

¿Por qué estudiar química?

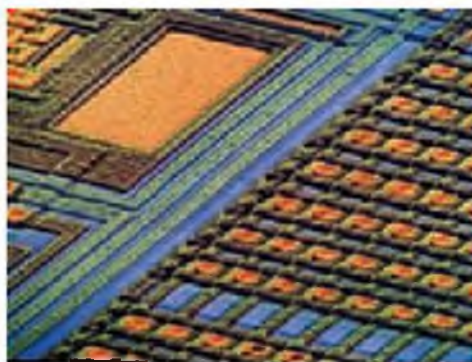
La química nos permite comprender nuestro mundo y su funcionamiento. Es una ciencia muy práctica con gran influencia en nuestra vida diaria. De hecho, la química es el centro de muchas cuestiones de interés público: el mejoramiento de la atención médica, la conservación de los recursos naturales, la protección del medio ambiente y el suministro de nuestras necesidades diarias en cuanto a alimento, vestido y vivienda. Por medio de la química hemos descubierto sustancias farmacéuticas que fortalecen nuestra salud y prolongan nuestras vidas. Hemos aumentado la producción de alimentos mediante el uso de fertilizantes y plaguicidas, y hemos desarrollado la síntesis de plásticos y otros materiales que utilizamos en casi todas las facetas de nuestra vida. Desafortunadamente, algunas sustancias químicas también tienen el potencial de dañar nuestra salud o el medio ambiente. Como ciudadanos y consumidores educados, es conveniente que comprendamos los profundos efectos, tanto positivos como negativos, que las sustancias químicas tienen en nuestras vidas, y encontrar un equilibrio informado sobre su uso.

No obstante, la mayoría de los lectores estudian química no sólo para satisfacer su curiosidad o para convertirse en consumidores o ciudadanos informados, sino porque es una parte esencial de su plan de estudios. Su licenciatura puede ser biología, ingeniería, farmacología, agricultura, geología, o alguna otra. ¿Por qué tantos campos tienen un vínculo esencial con la química? La respuesta es que la química, por su propia naturaleza, es la *ciencia central*, central para el entendimiento fundamental de otras ciencias y tecnologías. Por ejemplo, nuestras interacciones con el mundo material derivan en preguntas básicas sobre los materiales que nos rodean. ¿Cuáles son sus composiciones y propiedades?, ¿cómo interactúan con nosotros y con el entorno?, ¿cómo, cuándo y por qué experimentan un cambio? Estas preguntas son importantes ya sea que el material forme parte de los chips de las computadoras de alta tecnología, de un pigmento utilizado por un pintor renacentista, o del ADN que transmite la información genética en nuestro cuerpo (Figura 1.2▼).

Al estudiar química, aprenderemos a utilizar el poderoso lenguaje y las ideas que han surgido para describir y mejorar nuestra comprensión de la materia. El de la química es un lenguaje científico y universal de gran uso en otras disciplinas.

▼ Figura 1.2 La química nos ayuda a comprender mejor los materiales.

(a) Vista microscópica de un microchip de silicón EPROM (Memoria programable y borrrable de sólo lectura). (b) Pintura renacentista, *Muchacha que lee*, de Vittore Carpaccio (1472-1526). (c) Cadena larga de ADN que salió de la pared celular dañada de una bacteria.



(a)



(b)



(c)

Muchos estamos familiarizados con los productos químicos comunes de uso doméstico, como los que aparecen en la figura 1.3►, pero pocos estamos conscientes de lo enorme e importante que es la industria química. Las ventas mundiales de sustancias químicas y productos relacionados fabricados en Estados Unidos representan aproximadamente \$550 mil millones* anuales. La industria química emplea a más del 10% de todos los científicos e ingenieros, y contribuye de manera importante en la economía estadounidense.

Cada año se producen grandes cantidades de sustancias químicas, las cuales sirven como materia prima para diversos usos, como la manufactura de metales, plásticos, fertilizantes, farmacéuticos, combustibles, pinturas, adhesivos, plaguicidas, fibras sintéticas, chips microprocesadores y muchos otros productos. La tabla 1.1▼ muestra una lista de las ocho sustancias químicas más producidas en Estados Unidos. Conforme avancemos en el curso, explicaremos muchas de estas sustancias y sus usos.

Quiénes tienen estudios en química, desempeñan diversas actividades en la industria, el gobierno y la docencia. Aquellos que trabajan en la industria química, encuentran empleos como químicos de laboratorio, quienes realizan experimentos para desarrollar nuevos productos (investigación y desarrollo), analizan materiales (control de calidad) o asesoran clientes en el uso de productos (ventas y servicio). Aquellos con más experiencia o capacitación pueden desempeñarse como gerentes o directores de una empresa. Una licenciatura en química también puede prepararlo para desempeñar carreras alternas en educación, medicina, investigación biomédica, informática, trabajo ambiental, ventas técnicas, y para laborar en agencias gubernamentales reguladoras y leyes de patentes.



▲ **Figura 1.3** Sustancias químicas de uso doméstico. Muchos productos comunes del supermercado tienen composiciones químicas muy sencillas.

TABLA 1.1 ■ Las ocho sustancias químicas más importantes producidas por la industria química durante 2006^a

Lugar	Sustancia química	Fórmula	Producción en 2006 (miles de millones de libras)	Usos finales principales
1	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	79	Fertilizantes, plantas químicas
2	Etileno	C_2H_4	55	Plásticos, anticongelante
3	Cal	CaO	45	Papel, cemento, acero
4	Propileno	C_3H_6	35	Plásticos
5	Ácido fosfórico	H_3PO_4	24	Fertilizantes
6	Amoniaco	NH_3	23	Fertilizantes
7	Cloro	Cl_2	23	Blanqueadores, plásticos, purificación de agua
8	Hidróxido de sodio	NaOH	18	Producción de aluminio, jabón

^aLa mayoría de los datos provienen de *Chemical and Engineering News*, 2 de julio de 2007, pp. 57 y 60.

Además, comprender el comportamiento de los átomos y las moléculas nos permite entender mejor otras áreas de la ciencia, tecnología e ingeniería modernas.

1.2 CLASIFICACIONES DE LA MATERIA

Comencemos nuestro estudio de la química analizando algunas formas fundamentales en las que se clasifica y describe la materia. Dos formas principales de clasificar la materia son de acuerdo con su estado físico (como gas, líquido o sólido), y de acuerdo con su composición (como elemento, compuesto o mezcla).

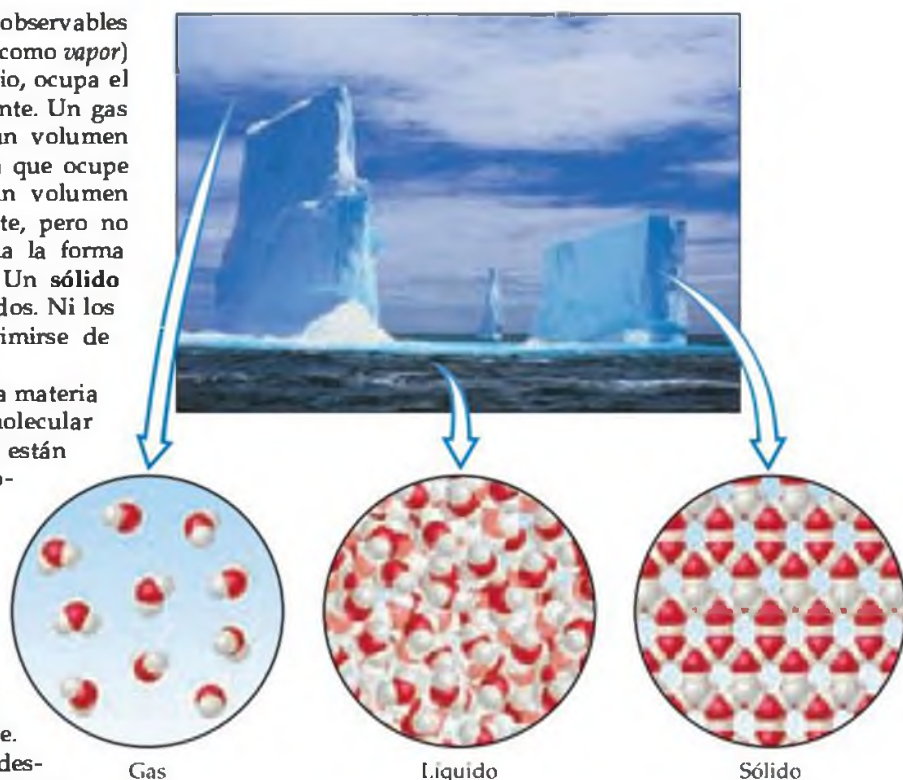
Estados de la materia

Una muestra de materia puede ser un gas, un líquido o un sólido. Estas tres formas de materia se conocen como **estados de la materia**. Estos estados de la materia di-

* Las cantidades presentadas en este libro están especificadas en dólares estadounidenses, a menos que se especifique otra moneda y son ilustrativas.

fieren en algunas de sus propiedades observables más simples. Un **gas** (también conocido como *vapor*) no tiene volumen o forma fija; en cambio, ocupa el volumen y toma la forma de su recipiente. Un gas puede comprimirse para que ocupe un volumen más pequeño, o puede expandirse para que ocupe uno más grande. Un **líquido** tiene un volumen definido, independiente de su recipiente, pero no tiene forma específica. Un líquido toma la forma de la parte que ocupa del recipiente. Un **sólido** tiene tanto forma como volumen definidos. Ni los líquidos ni los sólidos pueden comprimirse de manera apreciable.

Las propiedades de los estados de la materia pueden comprenderse en el nivel molecular (Figura 1.4 ►). En un gas las moléculas están muy separadas y se mueven a altas velocidades, colisionan repetidamente entre sí y con las paredes del recipiente. Al comprimir un gas disminuye el espacio entre las moléculas y se incrementa la frecuencia de las colisiones entre ellas, pero no altera el tamaño o la forma de éstas. En un líquido las moléculas están más cercanas unas de otras, pero aún se mueven rápidamente. Este rápido movimiento permite que se deslicen unas sobre otras; así, un líquido fluye con facilidad. En un sólido las moléculas están firmemente unidas entre sí, por lo general en arreglos definidos dentro de los cuales las moléculas sólo pueden moverse ligeramente de sus posiciones fijas.

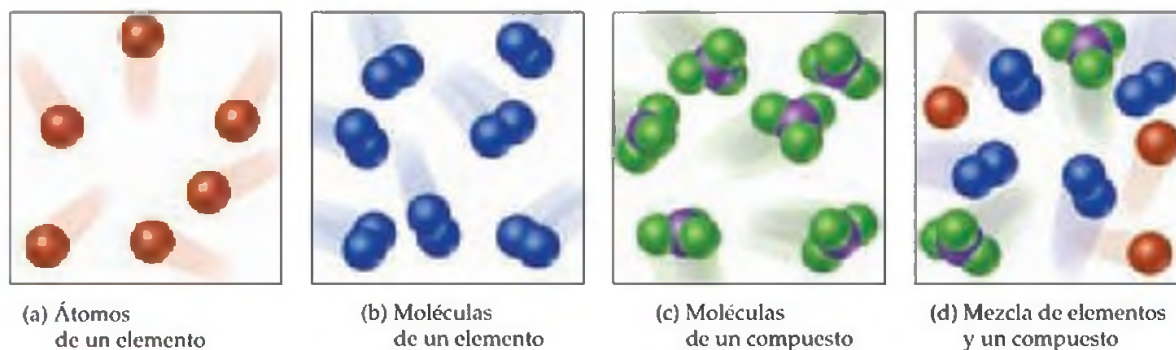


▲ **Figura 1.4 Los tres estados físicos del agua: vapor de agua, agua líquida y hielo.** En esta fotografía vemos los estados líquido y sólido del agua. No podemos ver el vapor de agua. Lo que vemos cuando observamos vapor o nubes son pequeñas gotitas de agua líquida dispersas en la atmósfera. Las vistas moleculares muestran que las moléculas del gas están mucho más separadas que las del líquido y el sólido. Las moléculas del líquido no tienen el arreglo ordenado que vemos en el sólido.

Sustancias puras

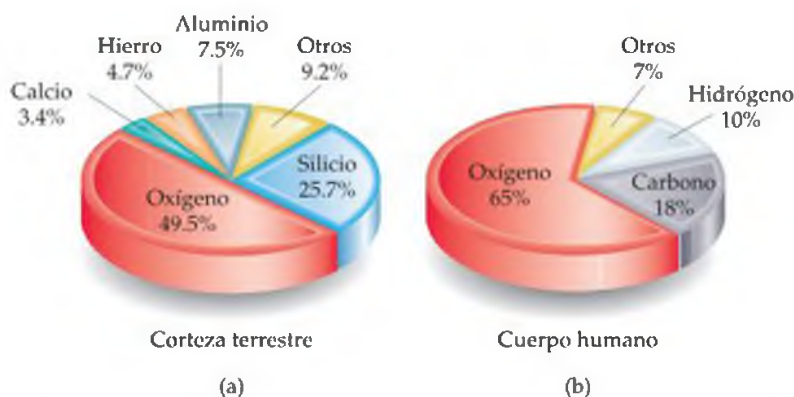
La mayoría de las formas de la materia que encontramos, por ejemplo, el aire que respiramos (un gas), la gasolina para los automóviles (un líquido) y la acera en la que caminamos (un sólido), no son químicamente puras. Sin embargo, podemos descomponer o separar estas formas de la materia en diferentes sustancias puras. Una **sustancia pura** (generalmente conocida como *sustancia*) es materia que tiene propiedades definidas y una composición que no varía de una muestra a otra. El agua y la sal de mesa común (cloruro de sodio), que son los componentes principales del agua de mar, son ejemplos de sustancias puras.

Todas las sustancias son elementos o compuestos. Los **elementos** no pueden descomponerse en sustancias más simples. En el nivel molecular, cada elemento se compone de sólo un tipo de átomo [Figura 1.5(a y b) ▼]. Los **compuestos** son sustancias



▲ **Figura 1.5 Comparación molecular de elementos, compuestos y mezclas.** Cada elemento contiene un tipo único de átomos. Los elementos pueden consistir en átomos individuales, como en (a), o en moléculas, como en (b). Los compuestos contienen dos o más átomos diferentes químicamente unidos, como en (c). Una mezcla contiene las unidades individuales de sus componentes, como muestra (d), como átomos y moléculas.

► **Figura 1.6 Abundancia relativa de elementos.** Elementos en porcentaje en masa en (a) la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera) y (b) el cuerpo humano.



que contienen dos o más elementos; contienen dos o más tipos de átomos [Figura 1.5(c)]. Por ejemplo, el agua es un compuesto constituido de dos elementos: hidrógeno y oxígeno. La figura 1.5(d) muestra una mezcla de sustancias. Las **mezclas** son combinaciones de dos o más sustancias en las que cada sustancia mantiene su propia identidad química.

Elementos

En la actualidad se conocen 117 elementos. Estos elementos varían ampliamente en su abundancia, como muestra la figura 1.6 ▲. Por ejemplo, tan sólo cinco elementos —oxígeno, silicio, aluminio, hierro y calcio— conforman más del 90% de la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera). Asimismo, tan sólo tres elementos (oxígeno, carbono e hidrógeno) constituyen más del 90% de la masa del cuerpo humano.

Algunos de los elementos más comunes se encuentran en la tabla 1.2 ▼, junto con las abreviaturas químicas, o **símbolos** químicos, que se utilizan para denotarlos. El símbolo de cada elemento consiste en una o dos letras, en el que la primera letra es mayúscula. Estos símbolos se derivan, en su mayoría, del nombre en inglés del elemento, pero en ocasiones provienen de un nombre extranjero (última columna de la tabla 1.2). Tendrá que saber estos símbolos y aprender otros conforme los vayamos mencionando en el libro.

Todos los elementos conocidos y sus símbolos se listan en la parte interior de la portada de este libro. La tabla en la que el símbolo de cada elemento aparece encerrado en un cuadro se conoce como **tabla periódica**. En la tabla periódica los elementos están acomodados en columnas verticales, de tal manera que los elementos muy relacionados, con propiedades similares, se agrupen juntos. En la sección 2.5 describiremos con más detalle la tabla periódica.

PIÉNSELO UN POCO

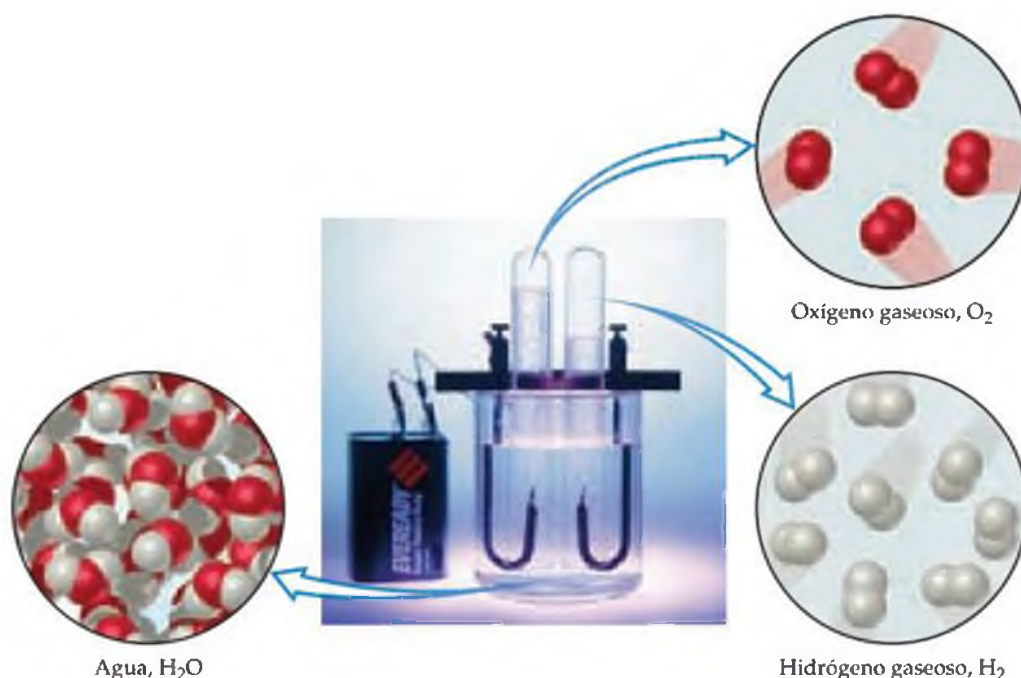
¿Qué elemento es más abundante tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano?, ¿cuáles el símbolo de ese elemento?

Compuestos

La mayoría de los elementos puede interactuar con otros para formar compuestos. Por ejemplo, considere que cuando el hidrógeno gaseoso arde en oxígeno, estos dos

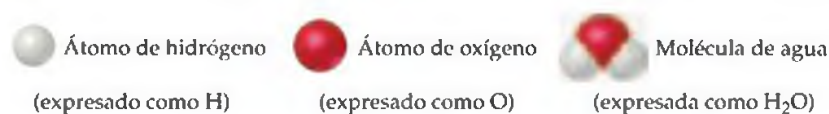
TABLA 1.2 ■ Algunos elementos comunes y sus símbolos

Carbono	C	Aluminio	Al	Cobre	Cu (de <i>cuprum</i>)
Flúor	F	Bromo	Br	Hierro	Fe (de <i>ferrum</i>)
Hidrógeno	H	Calcio	Ca	Plomo	Pb (de <i>plumbum</i>)
Yodo	I	Cloro	Cl	Mercurio	Hg (de <i>hydrargyrum</i>)
Nitrógeno	N	Helio	He	Potasio	K (de <i>kalium</i>)
Oxígeno	O	Litio	Li	Plata	Ag (de <i>argentum</i>)
Fósforo	P	Magnesio	Mg	Sodio	Na (de <i>natrium</i>)
Azufre	S	Silicio	Si	Estaño	Sn (de <i>stannum</i>)

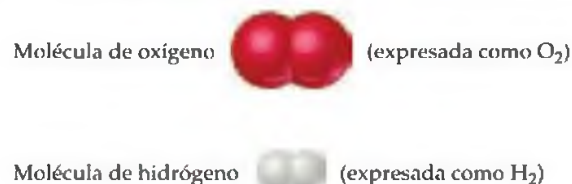


▲ **Figura 1.7 Electrólisis del agua.** El agua se descompone (o separa) en sus elementos componentes, hidrógeno y oxígeno, cuando a través de ella se pasa una corriente eléctrica directa. El volumen del hidrógeno, el cual se colecta en el tubo derecho del aparato, es el doble del volumen del oxígeno, el cual se colecta en el tubo izquierdo.

elementos se combinan para formar el compuesto agua. De manera inversa, el agua puede descomponerse en sus elementos componentes al pasar una corriente eléctrica a través de ella, como muestra la figura 1.7▲. El agua pura, independientemente de su fuente, consiste en 11% de hidrógeno y 89% de oxígeno en masa. Esta composición macroscópica corresponde a la composición molecular, la cual consiste en dos átomos de hidrógeno combinados con un átomo de oxígeno:



Los elementos hidrógeno y oxígeno por sí mismos existen en la naturaleza como moléculas diatómicas (es decir, de dos átomos):



Como se observa en la tabla 1.3▼, las propiedades del agua no se parecen a las propiedades de sus elementos componentes. El hidrógeno, el oxígeno y el agua son sustancias únicas como consecuencia de que sus respectivas moléculas son únicas.

TABLA 1.3 ■ Comparación del agua, hidrógeno y oxígeno

	Agua	Hidrógeno	Oxígeno
Estado ^a	Líquido	Gas	Gas
Punto de ebullición normal	100 °C	-253 °C	-183 °C
Densidad ^a	1000 g/L	0.084 g/L	1.33 g/L
Inflamable	No	Sí	No

^aA temperatura ambiente y presión atmosférica estándar (vea la sección 10.2).

La observación de que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma se conoce como **ley de la composición constante** (o **ley de las proporciones definidas**). El químico francés Joseph Louis Proust (1754-1826) fue el primero en proponer esta ley alrededor de 1800. Aunque esta ley se ha conocido durante 200 años, entre ciertas personas aún persiste la creencia general de que existe una diferencia fundamental entre los compuestos preparados en el laboratorio y los compuestos correspondientes que se encuentran en la naturaleza. Sin embargo, un compuesto puro tiene la misma composición y propiedades, independientemente de su fuente. Tanto los químicos como la naturaleza deben utilizar los mismos elementos y sujetarse a las mismas leyes naturales. Cuando dos materiales difieren en su composición y propiedades, sabemos que están formados por compuestos diferentes, o que difieren en grado de pureza.

PIÉNSELO UN POCO

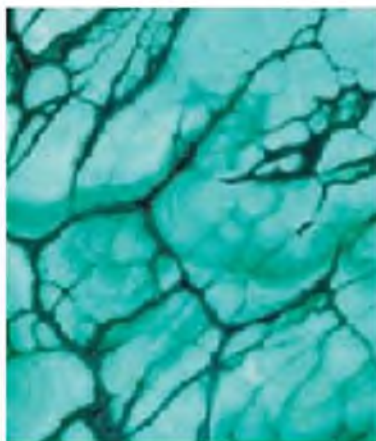
El hidrógeno, el oxígeno y el agua están formados por moléculas. ¿Qué es lo que hace que una molécula de agua sea un compuesto, y que el hidrógeno y el oxígeno sean elementos?

Mezclas

La mayor parte de la materia que conocemos consiste en mezclas de diferentes sustancias. Cada sustancia de una mezcla conserva su propia identidad química y sus propiedades. En contraste con una sustancia pura que tiene una composición fija, la composición de una mezcla puede variar. Por ejemplo, una taza de café endulzado puede contener poca o mucha azúcar. Las sustancias que conforman una mezcla (como el azúcar y el agua) se conocen como *componentes* de la mezcla.

Algunas mezclas no tienen la misma composición, propiedades y apariencia en todos sus puntos. Por ejemplo, la textura y apariencia de las rocas y la madera varían en cualquier muestra típica. Tales mezclas son *heterogéneas* [Figura 1.8(a) ▼]. Aquellas mezclas que son uniformes en todos sus puntos son *homogéneas*. El aire es una mezcla homogénea de las sustancias gaseosas nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de otras sustancias. El nitrógeno en el aire tiene todas las propiedades del nitrógeno puro, ya que tanto la sustancia pura como la mezcla contienen las mismas moléculas de nitrógeno. La sal, el azúcar y muchas otras sustancias se disuelven en agua para formar mezclas homogéneas [Figura 1.8(b)]. Las mezclas homogéneas también se conocen como **disoluciones**. Aunque el término disolución nos trae a la mente la imagen de un líquido en un vaso o en un frasco, las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. La figura 1.9 ► resume la clasificación de la materia en elementos, compuestos y mezclas.

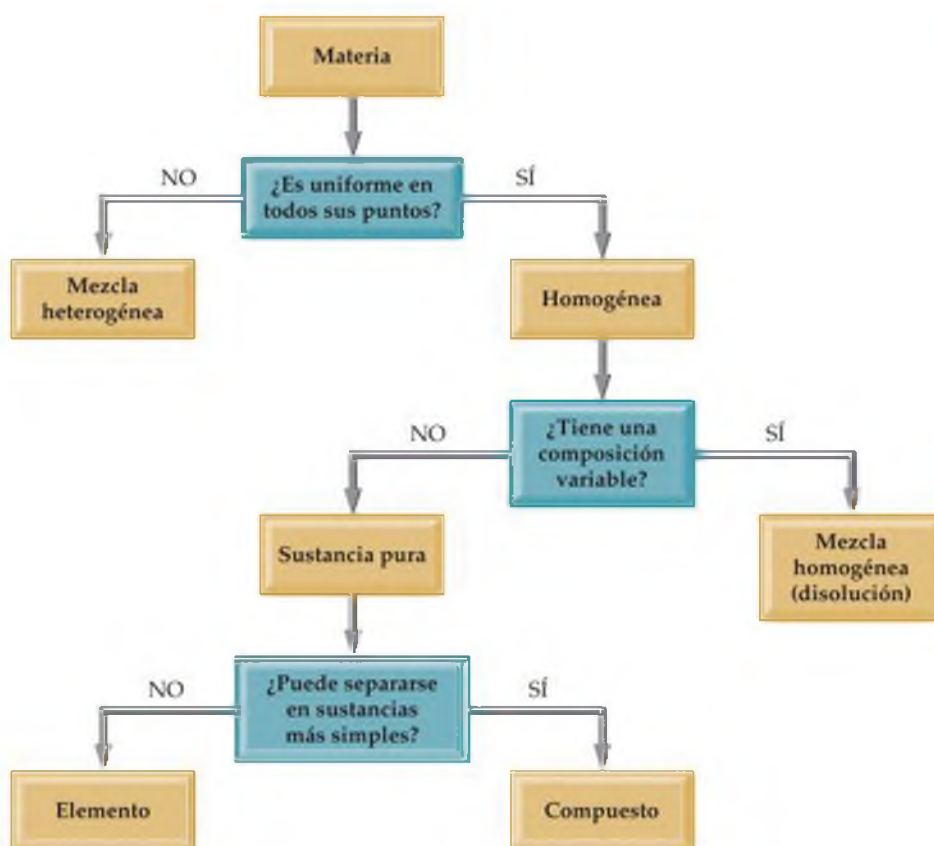
► **Figura 1.8 Mezclas.** (a) Muchos materiales comunes, incluidas las rocas, son heterogéneos. Esta fotografía ampliada corresponde a la malaquita, un mineral de cobre. (b) Las mezclas homogéneas se conocen como disoluciones. Muchas sustancias, incluido el sólido azul que aparece en esta fotografía (sulfato de cobre), se disuelven en agua para formar disoluciones.



(a)



(b)



◀ **Figura 1.9** Clasificación de la materia. En el nivel químico, toda la materia se clasifica finalmente como elementos o compuestos.

■ EJERCICIO RESUELTO 1.1 | Cómo diferenciar elementos, compuestos y mezclas

El “oro blanco”, utilizado en joyería, contiene oro y otro metal “blanco” como el paladio. Dos muestras distintas de oro blanco difieren en las cantidades relativas de oro y paladio que ellas contienen. Ambas muestras son uniformes en la composición en todos sus puntos. Sin saber algo más sobre los materiales, utilice la figura 1.9 para clasificar el oro blanco.

SOLUCIÓN

Debido a que el material es uniforme en todos sus puntos, es homogéneo. Debido a que su composición difiere en las dos muestras, no puede ser un compuesto. Por lo tanto, debe ser una mezcla homogénea.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La aspirina está formada por un 60.0% de carbono, 4.5% de hidrógeno y 35.5% de oxígeno en masa, independientemente de su fuente. Utilice la figura 1.9 para caracterizar y clasificar la aspirina.

Respuesta: Es un compuesto ya que tiene una composición constante y puede separarse en varios elementos.

1.3 PROPIEDADES DE LA MATERIA

Toda sustancia tiene un conjunto único de propiedades. Por ejemplo, las propiedades listadas en la tabla 1.3 nos permiten distinguir entre sí el hidrógeno, el oxígeno y el agua. Las propiedades de la materia pueden clasificarse como físicas o químicas. Podemos observar las **propiedades físicas** sin cambiar la identidad y composición de la sustancia. Estas propiedades incluyen color, olor, densidad, punto de fusión, punto de ebullición y dureza. Las **propiedades químicas** describen la forma en que una sustancia puede cambiar, o *reaccionar*, para formar otras sustancias. Una propiedad química común es la inflamabilidad, que es la capacidad de una sustancia de arder en presencia de oxígeno.

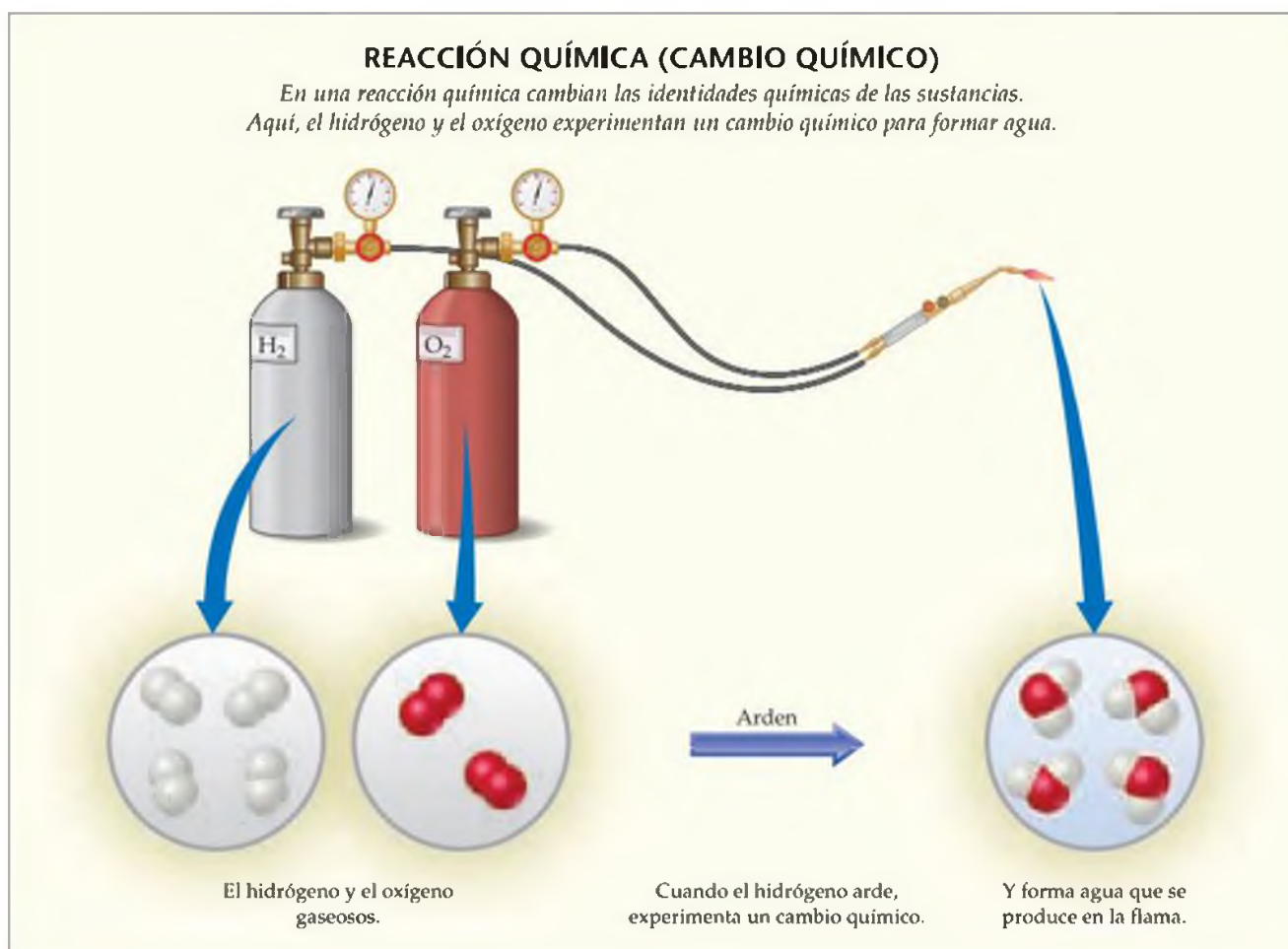
Algunas propiedades como la temperatura, punto de fusión y densidad se conocen como **propiedades intensivas**. Éstas no dependen de la cantidad de la muestra examinada y son particularmente útiles para la química, ya que muchas de ellas pueden utilizarse para *identificar* sustancias. Las **propiedades extensivas** de las sustancias dependen de la cantidad de la muestra; dos ejemplos son la masa y el volumen. Las propiedades extensivas se relacionan con la *cantidad* de sustancia presente.

Cambios físicos y químicos

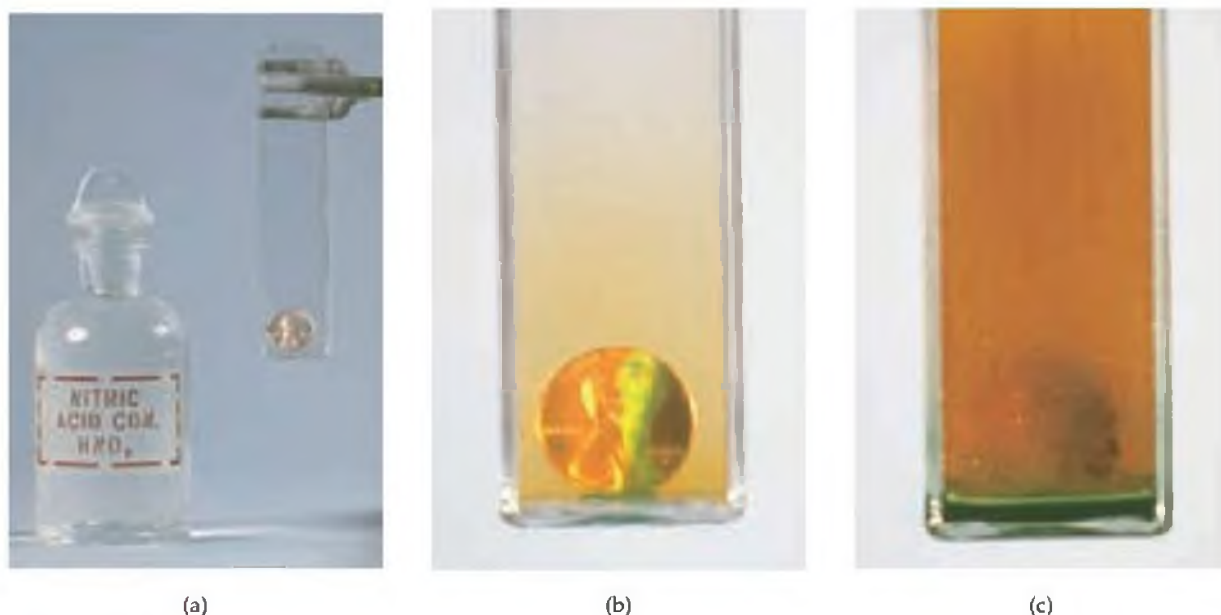
Como sucede con las propiedades de una sustancia, los cambios que las sustancias experimentan pueden clasificarse como físicos o químicos. Durante un **cambio físico**, una sustancia cambia su apariencia física, pero no su composición (es decir, es la misma sustancia antes y después del cambio). La evaporación del agua es un cambio físico. Cuando el agua se evapora, cambia del estado líquido al gaseoso, pero sigue compuesta por moléculas de agua como ilustramos antes en la figura 1.4. Todos los **cambios de estado** (por ejemplo, de líquido a gas, o de líquido a sólido) son cambios físicos.

En un **cambio químico** (también conocido como **reacción química**), una sustancia se transforma en otra químicamente diferente. Por ejemplo, cuando el hidrógeno arde en el aire experimenta un cambio químico, ya que se combina con el oxígeno y forman agua. Una vista del nivel molecular de este proceso se ilustra en la figura 1.10 ▼.

Los cambios químicos pueden ser drásticos. En el siguiente relato, Ira Remsen, autor de un popular libro de química publicado en 1901, describe sus primeras



▲ **Figura 1.10** Una reacción química.



▲ **Figura 1.11** Reacción química entre un centavo de cobre y ácido nítrico. El cobre disuelto produce una disolución azul verdosa; el gas café rojizo producido es dióxido de nitrógeno.

experiencias con las reacciones químicas. La reacción química que él observó se muestra en la figura 1.11 ▲.

Mientras leía un libro de química me encontré con la frase “el ácido nítrico actúa sobre el cobre”, y decidí investigar lo que esto significaba. Habiendo encontrado un poco de ácido nítrico, sólo me faltaba saber qué significaban las palabras “actúa sobre”. En aras de este conocimiento estaba incluso dispuesto a sacrificar una de las pocas monedas de cobre que tenía. Coloqué una de ellas sobre la mesa, abrí un frasco etiquetado como “ácido nítrico”, vertí algo del líquido sobre el cobre, y me preparé para efectuar una observación. Pero, ¿qué maravilla contemplaba? La moneda ya había cambiado, y no era un cambio pequeño. Un líquido azul verdoso espumaba y desprendía humos sobre la moneda y la mesa. El aire se volvió de color rojo oscuro. ¿Cómo podía detener esto? Intenté sujetar la moneda y lanzarla por la ventana; aprendí otra cosa, el ácido nítrico actúa sobre los dedos. El dolor me llevó a realizar otro experimento no premeditado, froté mis dedos contra mi pantalón y descubrí que el ácido nítrico actuaba sobre éste. Ése fue el experimento más impresionante que realicé. Incluso ahora lo sigo relatando con interés; fue una revelación para mí. Resulta claro que la única manera de aprender tipos de acciones tan extraordinarias es ver los resultados, experimentar y trabajar en el laboratorio.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes es un cambio físico, y cuál un cambio químico? Explique su respuesta. (a) Las plantas utilizan dióxido de carbono y agua para producir azúcar. (b) El vapor de agua en el aire, en un día frío forma escarcha.

Separación de mezclas

Debido a que cada componente de una mezcla mantiene sus propiedades, podemos separar una mezcla en sus componentes si aprovechamos las diferencias en sus propiedades. Por ejemplo, una mezcla heterogénea de limaduras de hierro y limaduras de oro podría separarse de manera individual mediante el color del hierro y del oro. Un método menos tedioso sería utilizar un imán para atraer las limaduras de hierro, y dejar las de oro. También podemos aprovechar una importante diferencia química entre estos dos metales: muchos ácidos disuelven el hierro, pero no el oro. Entonces, si colocamos nuestra mezcla en el ácido apropiado, éste disolvería al hierro pero no al oro. Después podríamos separarlos por *filtración*; el procedimiento



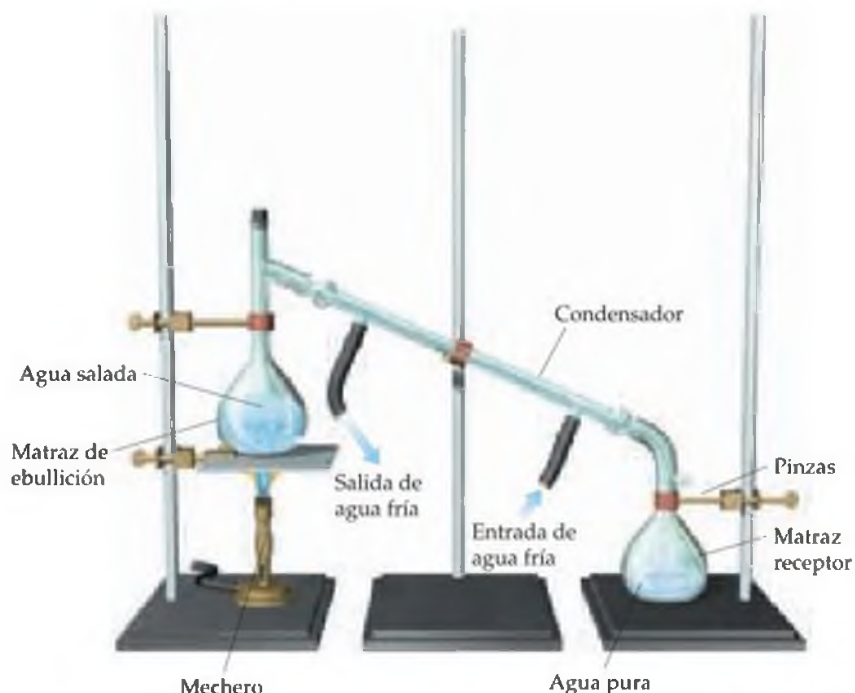
(a)



(b)

▲ **Figura 1.12 Separación por filtración.** La mezcla de un sólido y un líquido se vierte a través de un medio poroso, en este caso papel filtro. El líquido pasa a través del papel mientras que el sólido permanece en él.

► **Figura 1.13 Destilación.** Aparato sencillo para separar una disolución de cloruro de sodio (agua salada) en sus componentes. Al hervir la disolución, el agua se evapora; después se condensa y se recibe en el matraz receptor. Una vez que el agua se evaporó por completo, el cloruro de sodio puro permanece en el matraz de ebullición.



► **Figura 1.14 Separación de una tinta en sus componentes mediante la cromatografía en papel.**

(a) El agua comienza a subir por el papel. (b) El agua pasa por el punto de tinta aplicado, y disuelve los diferentes componentes de la tinta a velocidades diferentes. (c) La tinta se ha separado en sus varios componentes.



(a)



(b)



(c)

se ilustra en la figura 1.12 ◀. Tendríamos que utilizar otras reacciones químicas, las cuales aprenderemos más adelante para transformar el hierro disuelto de nuevo en metal.

Un método importante para separar los componentes de una mezcla homogénea es la *destilación*, un proceso que depende de las diferentes capacidades de las sustancias de formar gases. Por ejemplo, si calentamos una disolución de sal y agua, el agua se evapora, formando un gas, y la sal permanece. El vapor de agua puede convertirse de nuevo en líquido sobre las paredes de un condensador, como muestra el aparato de la figura 1.13 ▼.

Las diferentes capacidades de las sustancias de adherirse a las superficies de varios sólidos, como el papel y el almidón, también pueden utilizarse para separar mezclas. Esta capacidad es la base de la *cromatografía* (literalmente “la escritura de los colores”), una técnica que puede producir resultados hermosos y sorprendentes. En la figura 1.14 ▼ aparece un ejemplo de la separación cromatográfica de una tinta.

Un panorama detallado

EL MÉTODO CIENTÍFICO

Aunque dos científicos rara vez abordan el mismo problema exactamente de la misma manera, utilizan lineamientos para la práctica de la ciencia, los cuales se conocen como **método científico**. Estos lineamientos se resumen en la figura 1.15 ▼. Comenzamos nuestro estudio recabando información, o **datos**, mediante la observación y experimentación. Sin embargo, la recolección de información no es el objetivo final. El objetivo es encontrar un patrón o sentido del orden en nuestras observaciones, y comprender el origen de este orden.

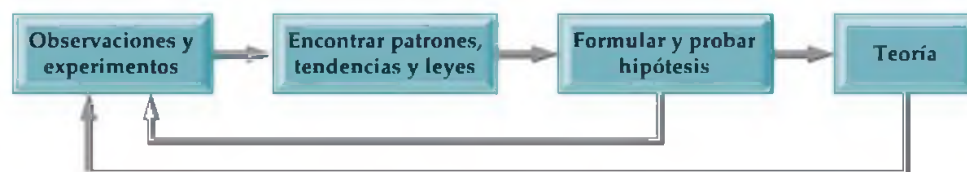
Cuando realizamos experimentos podemos comenzar observando patrones que puedan llevarnos a una *explicación tentativa*, o **hipótesis**, que nos guíe en la planeación de experimentos adicionales. En algún momento, podremos relacionar un gran número de observaciones en una sola afirmación o ecuación llamada **ley científica**. Una **ley científica** es una afirmación verbal concisa o una ecuación matemática que resume una amplia variedad de observaciones y experiencias. Tendemos a pensar en las leyes de la naturaleza como las reglas básicas bajo las cuales ella opera. Sin embargo, no es tanto que la materia obedezca las leyes de la naturaleza, sino que estas leyes describen el comportamiento de la materia.

En muchas etapas de nuestros estudios podemos proponer explicaciones a los comportamientos particulares de la naturaleza. Si una hipótesis es lo suficientemente general, y efectiva de manera constante para predecir los hechos aún por observar, se convierte

en una teoría. Una **teoría** es una explicación de las causas generales de ciertos fenómenos, con evidencias o hechos considerables que la apoyan. Por ejemplo, la teoría de la relatividad de Einstein fue una forma nueva que revolucionó nuestra concepción sobre el espacio y el tiempo; sin embargo, fue más que una simple hipótesis, ya que podía utilizarse para hacer predicciones que podían probarse de manera experimental. Cuando se realizaban estos experimentos, los resultados por lo general coincidían con las predicciones y no podían explicarse con teorías anteriores. Así, la teoría de la relatividad tenía sustento, pero no podía demostrarse. De hecho, nunca es posible demostrar que las teorías son correctas en su totalidad.

Conforme avanzamos en el libro, pocas veces tendremos la oportunidad de comentar las dudas, conflictos, diferencias de personalidades, y los cambios de percepción que han provocado nuestras ideas actuales. Debemos ser conscientes de que el hecho de que podamos presentar los resultados de la ciencia de manera concisa y nítida en los libros, no significa que el progreso científico sea continuo, cierto y predecible. Algunas de las ideas que presentamos en este libro necesitaron siglos en desarrollarse e involucraron a muchos científicos. Adquirimos nuestra visión del mundo natural apoyándonos en los científicos que vinieron antes que nosotros. Aprovechemos esta visión. Cuando estudie ejercite su imaginación. No tema hacer preguntas audaces cuando le vengán a la mente. Podría fascinarle lo que descubra!

Ejercicio relacionado: 157



▲ **Figura 1.15 El método científico.** El método científico es un enfoque general para resolver problemas que requiere observaciones, búsqueda de patrones en las observaciones, formulación de hipótesis para explicarlas y comprobación de esas hipótesis con experimentos adicionales. Aquellas hipótesis que superan tales pruebas y demuestran su utilidad para explicar y predecir un comportamiento se conocen como teorías.

1.4 UNIDADES DE MEDICIÓN

Muchas propiedades de la materia son *cuantitativas*; es decir, están asociadas con números. Cuando un número representa una cantidad medida, siempre deben especificarse las unidades de esa cantidad. Decir que la longitud de un lápiz es 17.5 no tiene sentido. Al expresar el número con sus unidades, 17.5 centímetros (cm), especificamos adecuadamente la longitud. Las unidades utilizadas para mediciones científicas son las del **sistema métrico**.

El sistema métrico, que se desarrolló por primera vez en Francia a finales del siglo XVIII, se utiliza como el sistema de medición en casi todos los países del mundo. Estados Unidos ha utilizado tradicionalmente el sistema inglés, aunque el uso del sistema métrico se ha vuelto más común. Por ejemplo, el contenido de la mayoría de los comestibles enlatados y refrescos de los supermercados aparecen tanto en unidades métricas como inglesas, como muestra la figura 1.16 ►.



▲ **Figura 1.16 Unidades métricas.** Las mediciones métricas se vuelven cada vez más comunes en Estados Unidos, como lo ejemplifica el volumen impreso en este refresco en lata.

Unidades SI

En 1960 se llegó a un acuerdo internacional que especificaba un conjunto de unidades métricas particulares para utilizarse en las mediciones científicas. Estas unidades

TABLA 1.4 ■ Unidades fundamentales SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviatura
Masa	Kilogramo	kg
Longitud	Metro	m
Tiempo	Segundo	s ^a
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Corriente eléctrica	Ampere	A
Intensidad luminosa	Candela	cd

^aLa abreviatura seg se utiliza con frecuencia.

se conocen como **unidades SI**, por el francés *Système International d’Unités*. Este sistema tiene siete *unidades fundamentales* de las que se derivan todas las demás unidades. La tabla 1.4 ▲ lista estas unidades fundamentales y sus símbolos. En este capítulo consideraremos las unidades fundamentales de longitud, masa y temperatura.

En el sistema métrico se utilizan los prefijos para indicar fracciones decimales o múltiplos de varias unidades. Por ejemplo, el prefijo *mili* representa una fracción 10^{-3} de una unidad: un miligramo (mg) es 10^{-3} gramos (g), un milímetro (mm) es 10^{-3} metros (m), y así sucesivamente. La tabla 1.5 ▼ presenta los prefijos más comunes en la química. Cuando utilice unidades SI y resuelva problemas a lo largo del libro, deberá estar familiarizado con el uso de la notación exponencial. Si no es así, o quiere repasarla, consulte el apéndice A.1.

Aunque las unidades que no pertenecen al SI ya casi no se utilizan, algunas aún son de uso común para los científicos. Siempre que encontremos por primera vez en el libro una unidad que no pertenece al SI, también daremos la unidad SI correspondiente.

TABLA 1.5 ■ Prefijos seleccionados que se utilizan en el sistema métrico

Prefijo	Abreviatura	Significado	Ejemplo
Giga	G	10^9	1 gigametro (Gm) = 1×10^9 m
Mega	M	10^6	1 megametro (Mm) = 1×10^6 m
Kilo	k	10^3	1 kilómetro (km) = 1×10^3 m
Deci	d	10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0.1 m
Centi	c	10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0.01 m
Mili	m	10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0.001 m
Micro	μ^a	10^{-6}	1 micrómetro (μ m) = 1×10^{-6} m
Nano	n	10^{-9}	1 nanómetro (nm) = 1×10^{-9} m
Pico	p	10^{-12}	1 picómetro (pm) = 1×10^{-12} m
Femto	f	10^{-15}	1 femtómetro (fm) = 1×10^{-15} m

^aEsta es la letra griega mu.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes cantidades es la más pequeña: 1 mg, 1 μ g o 1 pg?

Longitud y masa

La unidad SI fundamental para la *longitud* es el metro (m), una distancia ligeramente más grande que una yarda. Las relaciones entre el sistema de unidades inglés y el métrico, que utilizaremos con más frecuencia en este libro, aparecen en la contraportada interior. En la sección 1.6 explicaremos cómo convertir unidades del sistema inglés al sistema métrico, y viceversa.

La **masa*** es una medida de la cantidad de material en un objeto. La unidad SI fundamental para la masa es el kilogramo (kg), el cual equivale aproximadamente a 2.2 libras (lb). Esta unidad fundamental es inusual ya que utiliza un prefijo, *kilo-*, en lugar de sólo la palabra *gramo*; obtenemos otras unidades de masa añadiendo prefijos a la palabra *gramo*.

■ EJERCICIO RESUELTO 1.2 | Uso de prefijos métricos

¿Cuál es el nombre dado a la unidad que equivale a (a) 10^{-9} gramos, (b) 10^{-6} segundos, (c) 10^{-3} metros?

SOLUCIÓN

En cada caso podemos remitirnos a la tabla 1.5 para encontrar el prefijo relacionado con cada una de las fracciones decimales: (a) nanogramo, ng, (b) microsegundo, μ s, (c) milímetro, mm.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Qué fracción decimal de un segundo representa a un picosegundo, ps? (b) Exprese la medición 6.0×10^3 m, utilizando un prefijo para remplazar la potencia de diez. (c) Utilice la notación exponencial para expresar 3.76 mg en gramos.

Respuestas: (a) 10^{-12} segundos, (b) 6.0 km, (c) 3.76×10^{-3} g.

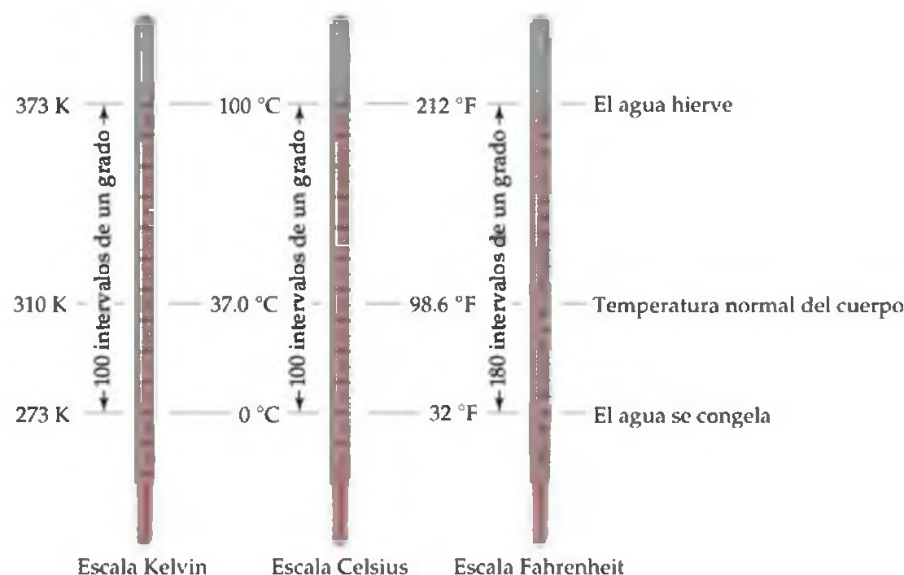
Temperatura

La **temperatura** es una medida del calor o frío de un objeto. De hecho, la temperatura es una propiedad física que determina la dirección del flujo de calor. El calor siempre fluye de manera espontánea de una sustancia a mayor temperatura, hacia otra de menor temperatura. De este modo sentimos el influjo del calor cuando tocamos un objeto caliente y sabemos que ese objeto está a mayor temperatura que nuestra mano.

Las escalas de temperatura que se utilizan por lo regular en estudios científicos son la Celsius y la Kelvin. La **escala Celsius** es también la escala cotidiana de temperatura en casi todos los países (Figura 1.17 ►); originalmente se basó en la asignación de 0°C al punto de congelación del agua y de 100°C a su punto de ebullición en el nivel del mar (Figura 1.18 ▼).



▲ **Figura 1.17 Timbre postal australiano.** Muchos países emplean cotidianamente la escala de temperatura Celsius, como ilustra este timbre postal.



◀ **Figura 1.18 Comparación de las escalas de temperatura Kelvin, Celsius y Fahrenheit.** El punto de congelación y de ebullición del agua, así como la temperatura normal del cuerpo humano, se indican en cada una de las escalas.

*La masa y el peso no son términos intercambiables, pero con frecuencia se piensa, erróneamente, que son lo mismo. El peso de un objeto es la fuerza que su masa ejerce debido a la gravedad. En el espacio, donde las fuerzas gravitacionales son muy débiles, un astronauta puede no tener peso, pero no es posible que no tenga masa. De hecho, en el espacio la masa del astronauta es la misma que en la Tierra.

La escala Kelvin es la escala de temperatura del SI, y la unidad SI de temperatura es el kelvin (K). Con el tiempo, la escala Kelvin se basó en las propiedades de los gases; en el capítulo 10 consideraremos sus orígenes. En esta escala el cero es la temperatura más baja que puede alcanzarse, $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$, una temperatura a la que llamamos *cero absoluto*. Tanto la escala Celsius como la Kelvin tienen unidades del mismo tamaño, es decir, un kelvin tiene el mismo tamaño que un grado Celsius. De este modo, las escalas Kelvin y Celsius se relacionan de la siguiente forma:

$$K = ^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad [1.1]$$

El punto de congelación del agua, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, es 273.15 K (Figura 1.18). Observe que no utilizamos el símbolo de grado ($^{\circ}$) con temperaturas en la escala Kelvin.

La escala común de temperatura en Estados Unidos es la *escala Fahrenheit*, la cual no se utiliza generalmente en estudios científicos. En dicha escala el agua se congela a $32\text{ }^{\circ}\text{F}$, y hierve a $212\text{ }^{\circ}\text{F}$. Las escalas Fahrenheit y Celsius se relacionan de la siguiente forma:

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(^{\circ}\text{F} - 32) \quad \text{o} \quad ^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad [1.2]$$

■ EJERCICIO RESUELTO 1.3 | Conversión de unidades de temperatura

Si un hombre que pronostica el tiempo predice que la temperatura del día alcanzará los $31\text{ }^{\circ}\text{C}$, ¿cuál es la temperatura predicha en (a) K, (b) $^{\circ}\text{F}$?

SOLUCIÓN

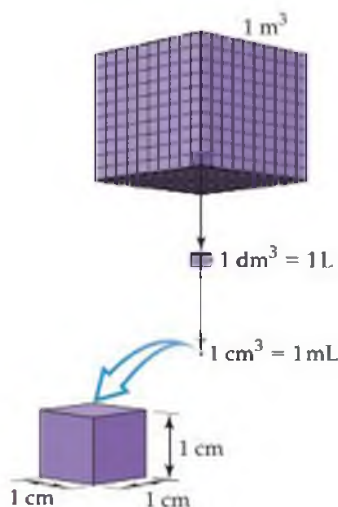
(a) Utilizando la ecuación 1.1, tenemos $K = 31 + 273 = 304\text{ K}$

(b) Utilizando la ecuación 1.2, tenemos $^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}(31) + 32 = 56 + 32 = 88\text{ }^{\circ}\text{F}$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El etilenglicol, el principal ingrediente de los anticongelantes, se congela a $-11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Cuál es el punto de congelación en (a) K, (b) $^{\circ}\text{F}$?

Respuestas: (a) 261.7 K , (b) $11.3\text{ }^{\circ}\text{F}$.



▲ **Figura 1.19 Relaciones volumétricas.** El volumen ocupado por un cubo que mide 1 m por lado es de un metro cúbico, 1 m^3 (imagen superior). Cada metro cúbico contiene 1000 dm^3 (imagen central). Un litro representa el mismo volumen que un decímetro cúbico, $1\text{ L} = 1\text{ dm}^3$. Cada decímetro cúbico contiene 1000 centímetros cúbicos, $1\text{ dm}^3 = 1000\text{ cm}^3$. Cada centímetro cúbico equivale a 1 mililitro, $1\text{ cm}^3 = 1\text{ mL}$ (imagen inferior).

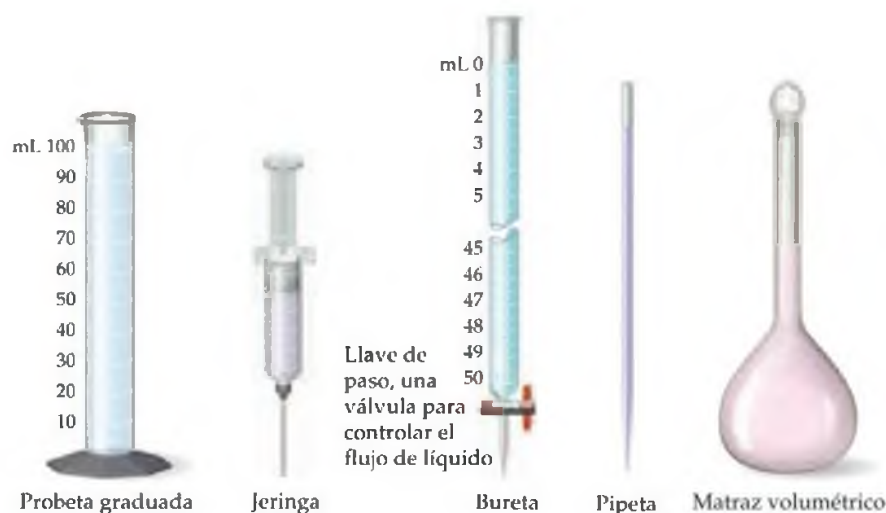
Unidades derivadas del SI

Las unidades SI fundamentales de la tabla 1.4 se utilizan para derivar las unidades de otras cantidades. Para hacer esto utilizamos la ecuación que define la cantidad, y sustituimos las unidades fundamentales adecuadas. Por ejemplo, la velocidad se define como la razón de distancia recorrida en un lapso de tiempo. Entonces, la unidad SI para la velocidad es m/s, la cual leemos como “metros por segundo”, y que es la unidad SI para la distancia (longitud), m, dividida entre la unidad SI para el tiempo, s. Más adelante en el libro encontraremos muchas unidades derivadas, como la de fuerza, presión y energía. En este capítulo analizaremos las unidades derivadas para el volumen y la densidad.

Volumen

El *volumen* de un cubo está dado por su longitud elevada al cubo (longitud^3). Por lo tanto, la unidad SI para el volumen es la unidad SI para la longitud, m, elevada a la tercera potencia. El metro cúbico, o m^3 , es el volumen de un cubo que mide 1 m por cada lado. En química con frecuencia se utilizan unidades más pequeñas como los centímetros cúbicos, cm^3 (algunas veces escritos como cc). Otra unidad de volumen comúnmente utilizada en química es el *litro* (L), el cual equivale a un decímetro cúbico, dm^3 , y es ligeramente más grande que un cuarto de galón. El litro es la primera unidad métrica que hemos encontrado que *no* pertenece al SI. En un litro hay 1000 mililitros (mL) (Figura 1.19 ◀), y cada mililitro representa el mismo volumen de un centímetro cúbico: $1\text{ mL} = 1\text{ cm}^3$. Los términos *mililitro* y *centímetro cúbico* se utilizan de manera indistinta para expresar el volumen.

El material de laboratorio para medir el volumen, que se utiliza con mayor frecuencia en química, se ilustra en la figura 1.20 ▶. Las jeringas, buretas y pipetas expulsan los líquidos con mayor precisión que las probetas graduadas. Los matraces volumétricos se utilizan para contener volúmenes específicos de líquido.



◀ **Figura 1.20 Material de vidrio volumétrico común.** La probeta graduada, la jeringa y la bureta se utilizan en los laboratorios para expulsar volúmenes variables de líquido. La pipeta se utiliza para expulsar un volumen específico de líquido. El matraz volumétrico contiene un volumen específico de líquido cuando llega hasta la marca de aforo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes cantidades representa una medición de volumen: 15 m^2 ; $2.5 \times 10^2 \text{ m}^3$; 5.77 L/s ; ¿cómo lo sabe?

Densidad

La **densidad** es una propiedad de la materia que se utiliza bastante para caracterizar una sustancia. La densidad se define como la cantidad de masa por unidad de volumen de la sustancia:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad [1.3]$$

Las densidades de los sólidos y los líquidos comúnmente se expresan en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), o en gramos por mililitro (g/mL). Las densidades de algunas sustancias comunes aparecen en la tabla 1.6 ▼. No es coincidencia que la densidad del agua sea de 1.00 g/mL ; el gramo originalmente se definió como la masa de 1 mL de agua, a una temperatura específica. Debido a que la mayoría de las sustancias cambian de volumen cuando se calientan o se enfrían, las densidades dependen de la temperatura. Cuando se reportan densidades la temperatura debe especificarse. Si no se reporta la temperatura, por lo regular suponemos que la temperatura es de 25°C , cercana a la temperatura ambiente.

Los términos *densidad* y *peso* algunas veces se confunden. Una persona que dice que el hierro pesa más que el aire generalmente quiere decir que el hierro tiene una densidad mayor que la del aire; 1 kg de aire tiene la misma masa que 1 kg de hierro, pero el hierro ocupa un volumen más pequeño, por lo que tiene una mayor densidad. Si combinamos dos líquidos que no se mezclan, el líquido menos denso flotará sobre el líquido más denso.

TABLA 1.6 ■ Densidades de algunas sustancias seleccionadas, a 25°C

Sustancia	Densidad (g/cm^3)
Aire	0.001
Madera balsa	0.16
Etanol	0.79
Agua	1.00
Etilenglicol	1.09
Azúcar de mesa	1.59
Sal de mesa	2.16
Hierro	7.9
Oro	19.32

La química es un campo muy dinámico y activo de la ciencia. Debido a que la química desempeña una función muy importante en nuestras vidas, aparecen casi a diario en las noticias reportajes sobre cuestiones de importancia química. Algunos de ellos hablan sobre avances recientes en el desarrollo de nuevos medicamentos, materiales y procesos. Otros tratan sobre cuestiones ambientales y de seguridad pública. A medida que estudie química, esperamos que desarrolle las habilidades para comprender mejor la importancia que tiene en su vida. Como ejemplos, aquí resumimos algunas historias recientes en las que interviene la química.

Combustibles biológicos, una evaluación concreta

Con la ley de política energética del 2005, el Congreso de Estados Unidos ha dado gran impulso a los combustibles derivados de biomasa, renovables y producidos en casa, como una alternativa al uso de gasolina. La ley requiere que en el 2007, 4 mil millones de galones del llamado combustible renovable se mezclen con gasolina, lo que se incrementaría a 7.5 mil millones de galones para el 2012. Estados Unidos en la actualidad consume alrededor de 140 mil millones de galones de gasolina por año.

Aunque la ley no indica qué combustibles renovables se deben utilizar, el etanol derivado del maíz domina hoy en día las alternativas con un 40% de toda la gasolina que ahora contiene etanol. Una mezcla de 10% de etanol y 90% de gasolina, llamada E10, es la más común ya que puede utilizarse casi en cualquier vehículo. Las mezclas de 85% de etanol y 15% de gasolina, llamadas E85, también se encuentran disponibles pero pueden utilizarse sólo en motores especialmente modificados que tienen los llamados vehículos de combustible flexible (FFVs, por sus siglas en inglés) (Figura 1.21▼).



▲ **Figura 1.21** Una bomba de gasolina que dispensa etanol E85.

Al hablar de las ventajas y desventajas del etanol existen muchos desacuerdos. En 2006, investigadores de la Universidad de Minnesota calcularon que “Aun cuando se dedicara toda la producción de maíz y soya de Estados Unidos a la producción de biocombustibles, sólo alcanzaría para satisfacer el 12% de la demanda de gasolina y el 6% de la demanda de diesel”. Para convertir una gama más amplia de material vegetal en combustibles, a través de una fracción mucho mayor de los vegetales disponibles, sería necesario mejorar estos números de manera sustancial. Debido a que la celulosa de la que está constituida la mayoría de las plantas no se convierte fácilmente en etanol, se necesitaría mucha investigación para resolver este desafiante problema. Mientras tanto, vale la pena reflexionar que una mejora del 3% en la eficiencia del combustible utilizado en los vehículos desplazaría el uso de más gasolina que toda la producción de etanol en el 2006.

Creación de un nuevo elemento

A la lista de los elementos se ha agregado uno nuevo. La producción del elemento más reciente y pesado (el elemento 118) se anunció en octubre de 2006. La síntesis del elemento 118 resultó de los estudios realizados de 2002 a 2006 en el Joint Institute for Nuclear Research (JINR) en Dubna, Rusia. Los científicos del JINR y sus colaboradores del Lawrence Livermore National Laboratory de California anunciaron que habían producido tres átomos del nuevo elemento, un átomo en 2002 y dos más en 2005.

El nuevo elemento se formó bombardeando un objetivo de átomos de californio (elemento 98) con un haz de alta energía consistente en núcleos de átomos de calcio (elemento 20), en un dispositivo llamado acelerador de partículas. En ocasiones, los núcleos de los átomos de dos elementos diferentes se fusionan para formar el nuevo y súper pesado elemento 118. El experimento de 2002 duró cuatro meses y se utilizó un haz de 2.5×10^{19} átomos de calcio para producir un solo átomo del elemento 118.

Los tres átomos del elemento 118, creados durante estos experimentos, vinieron y se fueron literalmente en un instante. En promedio, los átomos sobrevivieron tan sólo 0.9 milisegundos antes de descomponerse.

Estos resultados experimentales fueron recibidos con elogios, pero también con prudencia por parte de otros científicos de la materia, particularmente por la difícil historia del elemento 118. Otro laboratorio de California, el Lawrence Berkeley National Laboratory, anunció que en 1999 descubrió el elemento 118, pero se retractó dos años después cuando en una investigación se encontró que uno de los investigadores había inventado la información.

Este descubrimiento completa un número total de cinco elementos creados por el Livermore-Dubna: los elementos 113, 114, 115, 116 y 118. Al momento de la publicación de este libro, el elemento 118 aún no tiene nombre.

Antibiótico importante modificado para combatir la resistencia de las bacterias

La vancomicina es un antibiótico de último recurso que se utiliza sólo cuando otros agentes antibacterianos no son efectivos. Algunas bacterias han desarrollado cierta resistencia a la vancomicina, lo que llevó a los investigadores a modificar la estructura molecular de la sustancia para hacerla más efectiva en la eliminación



◀ **Figura 1.22 Comparación de grupos CO y CH₂.** Dos moléculas, una que contiene el grupo CO (izquierda) y otra que contiene el grupo CH₂ (derecha). La sutil diferencia entre estas dos moléculas es como la que se produjo cuando se modificó la estructura de la molécula más compleja de vancomicina.

de bacterias. Este método se basó en el conocimiento de que la vancomicina funciona adhiriéndose a cierta proteína, llamada glucoproteína, que es esencial para formar las paredes de las células bacterianas. Los investigadores han sintetizado ahora un antibiótico análogo a la vancomicina, en el que un grupo CO de la molécula se ha transformado en un grupo CH₂ (Figura 1.22 ▲). Esta modificación molecular incrementa la afinidad del compuesto adherente hacia la glucoproteína de las paredes celulares de las bacterias resistentes a la vancomicina. El análogo es 100 veces más activo que la vancomicina contra las bacterias resistentes a ella.

La historia del agujero

El ozono de la atmósfera superior protege la vida en la Tierra bloqueando los rayos ultravioleta dañinos provenientes del sol. El “agujero de ozono” es una reducción severa de la capa de ozono por encima de la Antártida. Los compuestos producidos por los humanos que liberan cloro y bromo a la estratósfera son los principales causantes del agujero de ozono.

La producción de químicos que reducen la capa de ozono se prohibió desde 1996, aunque continuarán las emisiones de químicos producidos y almacenados antes de esta fecha, y que no se destruyeron o reciclaron. Los científicos predijeron que el agujero de ozono desaparecería en el año 2050 debido a la prohibición. Sin embargo, la World Meteorological Organization 2006/ United Nations Environment Programme Scientific Assessment of Ozone Depletion emitió recientemente su informe y cambió esta estimación. Basándose en una combinación de nuevas mediciones de ozono, modelos de computadoras y cálculos revisa-

dos de la acumulación de productos químicos que reducen la capa de ozono, los científicos estiman ahora que la fecha para la completa recuperación del ozono antártico será en 2065.

Sustitución de la bombilla eléctrica a través de la química

Si quiere salvar al mundo del calentamiento global, puede comenzar por cambiar las bombillas eléctricas incandescentes que desperdician casi el 90% de la energía que se les suministra por la producción de calor. Una alternativa prometedora a tomar en cuenta para la sustitución de las bombillas es el campo de los diodos de emisión de luz (LEDs, por sus siglas en inglés). En la actualidad, los LEDs rojos y aquellos que emiten otros colores se encuentran en cualquier parte: en las linternas, en los semáforos, en las luces traseras de los automóviles y en una gran cantidad de aplicaciones electrónicas (Figura 1.23 ♥). Pero para hacerlos realmente importantes en el mundo es necesario que los LEDs produzcan luz blanca a un costo razonable.

Se están realizando grandes logros al hacer LEDs de alta eficiencia basados en películas orgánicas que emiten luz blanca. En estos dispositivos, un material emisor de luz se intercala entre dos conectores eléctricos. Cuando la electricidad pasa a través de la película orgánica, las partículas con cargas opuestas se combinan y emiten luz. Los LEDs orgánicos blancos han mejorado constantemente, y ahora son tan eficientes como los tubos fluorescentes. Hay mucho trabajo por realizar antes de que estos dispositivos puedan sustituir a las bombillas eléctricas, pero el avance ha sido rápido.

► **Figura 1.23 Letrero hecho con LEDs.**



EJERCICIO RESUELTO 1.4 | Cómo calcular la densidad y cómo utilizarla para determinar el volumen o la masa

- (a) Calcule la densidad del mercurio si 1.00×10^2 g ocupan un volumen de 7.36 cm^3 .
 (b) Calcule el volumen de 65.0 g de metanol líquido (alcohol de madera) si su densidad es 0.791 g/mL .
 (c) ¿Cuál es la masa en gramos de un cubo de oro (densidad = 19.32 g/cm^3) si la longitud del cubo es de 2.00 cm ?

SOLUCIÓN

(a) Tenemos la masa y el volumen, entonces de la ecuación 1.3 se obtiene

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.00 \times 10^2 \text{ g}}{7.36 \text{ cm}^3} = 13.6 \text{ g/cm}^3$$

(b) Si resolvemos la ecuación 1.3 para el volumen y después utilizamos la masa y la densidad dadas, tenemos

$$\text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{65.0 \text{ g}}{0.791 \text{ g/mL}} = 82.2 \text{ mL}$$

(c) Podemos calcular la masa a partir del volumen del cubo y su densidad. El volumen de un cubo está dado por su longitud al cubo:

$$\text{Volumen} = (2.00 \text{ cm})^3 = (2.00)^3 \text{ cm}^3 = 8.00 \text{ cm}^3$$

Si resolvemos la ecuación 1.3 para la masa y sustituimos el volumen y la densidad del cubo, tenemos

$$\text{Masa} = \text{volumen} \times \text{densidad} = (8.00 \text{ cm}^3)(19.32 \text{ g/cm}^3) = 155 \text{ g}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Calcule la densidad de una muestra de cobre de 374.5 g si tiene un volumen de 41.8 cm^3 . (b) Un estudiante necesita 15.0 g de etanol para un experimento. Si la densidad del etanol es 0.789 g/mL , ¿cuántos mililitros de etanol se necesitan? (c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 25.0 mL de mercurio (densidad = 13.6 g/mL)?

Respuestas: (a) 8.96 g/cm^3 , (b) 19.0 mL, (c) 340 g.

1.5 INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES

En el trabajo científico encontramos dos tipos de números: los *números exactos* (aquellos cuyos valores se conocen con exactitud), y los *números inexactos* (aquellos cuyos valores tienen cierta incertidumbre). La mayoría de los números exactos que encontraremos en este curso tienen valores definidos. Por ejemplo, en una docena de huevos hay exactamente 12 huevos, en un kilogramo hay exactamente 1000 g, en una pulgada hay exactamente 2.54 cm. El número 1 de cualquier factor de conversión entre unidades, como en $1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$ o $1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$, también es un número exacto. Los números exactos también pueden resultar del conteo de objetos. Por ejemplo, podemos contar el número exacto de canicas en un bote, o el número exacto de personas en un salón de clases.

Los números que se obtienen por mediciones siempre son *inexactos*. El equipo utilizado para medir cantidades siempre tiene limitaciones inherentes (errores de equipo), y hay diferencias en la forma en que las personas realizan la misma medición (errores humanos). Suponga que a 10 estudiantes con 10 balanzas se les da la misma moneda para que determinen su masa. Es probable que las 10 mediciones varíen un poco entre sí por diversas razones. Las balanzas pueden estar calibradas de manera ligeramente distinta, y puede haber diferencias en la forma en que cada estudiante lee la masa de la balanza. Recuerde: *siempre existe incertidumbre en las cantidades medidas*. También el contar grandes cantidades de objetos, por lo general tiene algún error asociado. Por ejemplo, considere la dificultad para obtener la información exacta de un censo en una ciudad, o el conteo de votos en una elección.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes es una cantidad inexacta: (a) el número de personas en su clase de química, (b) la masa de una moneda, (c) el número de gramos en un kilogramo?

Precisión y exactitud

Los términos precisión y exactitud con frecuencia se utilizan para explicar las incertidumbres de los valores medidos. La **precisión** es la medida de qué tanto coinciden

las mediciones individuales entre sí. La **exactitud** se refiere a qué tanto coinciden las mediciones individuales con el valor correcto, o “verdadero”. La analogía con dardos distribuidos en un tablero representada en la figura 1.24 ►, ilustra la diferencia entre estos dos conceptos.

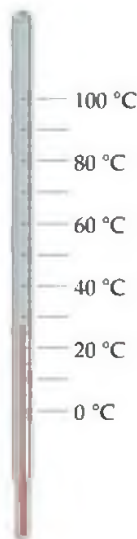
En el laboratorio a menudo realizamos varios “ensayos” del mismo experimento y promediamos los resultados. La precisión de las mediciones con frecuencia se expresa en términos de lo que llamamos la *desviación estándar*, la cual refleja qué tanto difieren las mediciones individuales del promedio, como explicamos en el apéndice A. Si cada vez obtenemos casi el mismo valor, ganamos confianza en nuestras mediciones, es decir, si la desviación estándar es pequeña. Sin embargo, la figura 1.24 nos recuerda que mediciones precisas podrían ser inexactas. Por ejemplo, si una balanza muy sensible está mal calibrada, las masas que medimos podrían ser consistentemente grandes o pequeñas; serán inexactas aun cuando sean precisas.

Cifras significativas

Suponga que determina la masa de una moneda en una balanza capaz de medir hasta 0.0001 g. Podríamos informar que la masa es de 2.2405 ± 0.0001 g. La notación $\pm$ (“más menos”) expresa la magnitud de la incertidumbre de su medición. En muchos trabajos científicos omitimos la notación $\pm$ en el entendido de que siempre hay cierta incertidumbre en el último dígito de una cantidad medida. Es decir, *las cantidades medidas generalmente se informan de tal manera que sólo el último dígito es incierto*.

La figura 1.25 ▼ muestra un termómetro cuya columna líquida está entre dos marcas de la escala. Podemos leer ciertos dígitos de la escala, y estimar el dígito incierto. A partir de las marcas de la escala del termómetro, vemos que el líquido se encuentra entre los 25 y 30 °C. Podríamos estimar que la temperatura es de 27 °C sin estar completamente seguros del segundo dígito de nuestra medición.

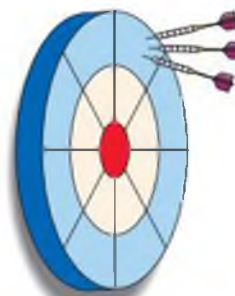
Todos los dígitos de una cantidad medida, incluido el dígito incierto, se conocen como **cifras significativas**. Una masa medida, que se informa como 2.2 g, tiene dos cifras significativas, mientras que una que se informa como 2.2405 g, tiene cinco cifras significativas. A mayor número de cifras significativas, mayor será la certidumbre implícita en la medición. Cuando se realizan varias mediciones de una cantidad, los resultados pueden promediarse, y el número de cifras significativas puede estimarse por medio de métodos estadísticos.



◄ **Figura 1.25 Cifras significativas en las mediciones.** El termómetro tiene marcas cada 5 °C. La temperatura se encuentra entre 25 y 30 °C, y es de aproximadamente 27 °C. Las dos cifras significativas de la medición incluyen al segundo dígito, el cual se estima leyendo entre las marcas de la escala.



Buena exactitud
Buena precisión



Mala exactitud
Buena precisión



Mala exactitud
Mala precisión

► **Figura 1.24 Precisión y exactitud.** La distribución de dardos en el tablero muestra la diferencia entre exactitud y precisión.

■ EJERCICIO RESUELTO 1.5 Cómo relacionar las cifras significativas con la incertidumbre de una medición

¿Qué diferencia existe entre los valores medidos 4.0 g y 4.00 g?

SOLUCIÓN

Muchas personas dirían que no hay diferencia, pero los científicos notarían la diferencia en el número de cifras significativas de las dos mediciones. El valor 4.0 tiene dos cifras significativas, mientras que 4.00 tiene tres. Esta diferencia implica que la primera medición tiene más incertidumbre. Una masa de 4.0 g indica que la incertidumbre se encuentra en la primera posición decimal de la medición. Entonces, la masa podría ser cualquiera entre 3.9 y 4.1 g, lo que podemos representar como 4.0 ± 0.1 g. Una medición de 4.00 implica que la incertidumbre se encuentra en la segunda posición decimal, por lo que la masa podría ser cualquiera entre 3.99 y 4.01 g, lo que podemos representar como 4.00 ± 0.01 g. Sin más información, no podemos estar seguros si la diferencia en las incertidumbres de las dos mediciones refleja la precisión o la exactitud de la medición.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una balanza tiene una precisión de ± 0.001 g. Una muestra que tiene una masa de aproximadamente 25 g se coloca en esta balanza. ¿Cuántas cifras significativas deberán informarse para esta medición?

Respuesta: Cinco, como en la medición 24.995 g, donde la incertidumbre se encuentra en la tercera posición decimal.



Para determinar el número de cifras significativas de una medición debidamente informada, lea el número de izquierda a derecha, contando los dígitos a partir del primero diferente de cero. *En cualquier medición debidamente informada, todos los dígitos diferentes de cero son significativos.* Sin embargo, los ceros pueden utilizarse como parte del valor medido, o simplemente para localizar el punto decimal. Por lo tanto, los ceros pueden ser o no significativos, según como aparezcan en el número. Las siguientes pautas describen las diferentes situaciones en las que intervienen ceros:

1. Los ceros que están *entre* dígitos diferentes de cero siempre son significativos; 1005 kg (cuatro cifras significativas); 1.03 cm (tres cifras significativas).
2. Los ceros *al comienzo* de un número nunca son significativos; simplemente indican la posición del punto decimal; 0.02 g (una cifra significativa); 0.0026 cm (dos cifras significativas).
3. Los ceros que están *al final* de un número son significativos si el número contiene un punto decimal; 0.0200 g (tres cifras significativas); 3.0 cm (dos cifras significativas).

Cuando un número termina con ceros, pero no tiene punto decimal, surge un problema. En tales casos es normal suponer que los ceros no son significativos. La notación exponencial (apéndice A) puede utilizarse para indicar claramente si los ceros al final de un número son significativos. Por ejemplo, una masa de 10,300 g puede expresarse en notación exponencial mostrando tres, cuatro o cinco cifras significativas, según se haya obtenido la medición:

$$1.03 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{tres cifras significativas})$$

$$1.030 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{cuatro cifras significativas})$$

$$1.0300 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{cinco cifras significativas})$$

En estos números, todos los ceros a la derecha del punto decimal son significativos (reglas 1 y 3) (el término exponencial no se añade al número de cifras significativas).

■ EJERCICIO RESUELTO 1.6 Cómo determinar el número de cifras significativas en una medición

¿Cuántas cifras significativas hay en cada uno de los siguientes números (suponga que cada uno representa a una cantidad medida): (a) 4.003, (b) 6.023×10^{23} , (c) 5000?

SOLUCIÓN

(a) Cuatro; los ceros son cifras significativas. (b) Cuatro; el término exponencial no se añade al número de cifras significativas. (c) Uno. Suponemos que los ceros no son significativos cuando no hay punto decimal. Si el número tiene más cifras significativas, debe emplearse el punto decimal, o bien, el número debe escribirse en notación exponencial. Por lo tanto, 5000. tiene cuatro cifras significativas, mientras que 5.00×10^3 tiene tres.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántas cifras significativas tiene cada una de las siguientes mediciones: (a) 3.549 g, (b) 2.3×10^4 cm, (c) 0.00134 m³?

Respuestas: (a) cuatro, (b) dos, (c) tres.

Cifras significativas en el desarrollo de cálculos

Cuando utilizamos las cantidades medidas para realizar cálculos, *la medición más incierta limita la certidumbre de la cantidad calculada y, por lo tanto, determina el número de cifras significativas en la respuesta final*. La respuesta final debe informarse con sólo un dígito de incertidumbre. Para dar seguimiento a las cifras significativas cuando realicemos cálculos, frecuentemente utilizaremos dos reglas, una para la suma y la resta, y otra para la multiplicación y la división.

1. Al *sumar y restar*, el resultado tiene el mismo número de posiciones decimales que la medición con menos posiciones decimales. Cuando el resultado contiene más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse. Considere el siguiente ejemplo en el que los dígitos inciertos aparecen en color:

Este número limita el número	20.42	← dos posiciones decimales
de cifras significativas	1.322	← tres posiciones decimales
en el resultado →	83.1	← una posición decimal
	<u>104.842</u>	← se redondea a una posición decimal (104.8)

Informamos el resultado como 104.8, porque 83.1 sólo tiene una posición decimal.

2. Al *multiplicar y dividir*, el resultado contiene el mismo número de cifras significativas que la medición con menos cifras significativas. Cuando el resultado contiene más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse. Por ejemplo, el área de un rectángulo cuyas longitudes medidas son de 6.221 cm y 5.2 cm, debe informarse como 32 cm², aunque una calculadora muestre el producto de 6.221 y 5.2 con más dígitos:

$$\text{Área} = (6.221 \text{ cm}) (5.2 \text{ cm}) = 32.3492 \text{ cm}^2 \Rightarrow \text{redondeamos a } 32 \text{ cm}^2$$

Redondeamos a dos cifras significativas porque el número menos preciso, 5.2 cm, sólo tiene dos cifras significativas.

Observe que en la suma y la resta se cuentan las posiciones decimales, mientras que en la multiplicación y la división se cuentan las cifras significativas.

Cuando se determina la respuesta final de una cantidad calculada, los números exactos pueden tratarse como si tuvieran un número infinito de cifras significativas. Esta regla se aplica a muchas conversiones de unidades. De este modo, cuando decimos, “hay 12 pulgadas en un pie”, el número 12 es exacto y no tenemos que preocuparnos por el número de cifras significativas en él.

Al *redondear números*, asegúrese de que se elimine el dígito que se encuentra más a la izquierda:

- Si el dígito más a la izquierda de los números por eliminar es menor que 5, el número anterior permanece sin cambio. Entonces, al redondear 7.248 a dos cifras significativas, tenemos 7.2.
- Si el dígito más a la izquierda de los números por eliminar es igual o mayor que 5, el número anterior se incrementa en 1. Al redondear 4.735 a tres cifras significativas, tenemos 4.74, y si redondeamos 2.376 a dos cifras significativas, tenemos 2.4.*

EJERCICIO RESUELTO 1.7 **Cómo determinar el número de cifras significativas en cantidades calculadas**

El ancho, largo y alto de una pequeña caja son 15.5 cm, 27.3 cm y 5.4 cm, respectivamente. Calcule el volumen de la caja utilizando el número correcto de cifras significativas en su respuesta.

*Es probable que su profesor utilice una ligera variante de la regla cuando el dígito más a la izquierda por disminuir sea exactamente 5, si no hay dígitos posteriores o sólo son ceros. Una práctica común es redondear hacia arriba, es decir, hacia el siguiente número mayor si el número por obtener fuera par, y hacia abajo, es decir, hacia el siguiente número menor, en caso contrario. Por lo tanto, 4.7350 se redondearía como 4.74, y 4.7450 también se redondearía como 4.74.

SOLUCIÓN

El producto del ancho, largo y alto determina el volumen de una caja. Al informar el producto, sólo podemos mostrar las cifras significativas definidas por la dimensión con la menor cantidad de cifras significativas, que en este caso es la altura (dos cifras significativas):

$$\begin{aligned}\text{Volumen} &= \text{ancho} \times \text{largo} \times \text{alto} \\ &= (15.5 \text{ cm})(27.3 \text{ cm})(5.4 \text{ cm}) = 2285.01 \text{ cm}^3 \Rightarrow 2.3 \times 10^3 \text{ cm}^3\end{aligned}$$

Cuando utilizamos una calculadora para realizar estas operaciones, la pantalla muestra 2285.01, lo cual debemos redondear a dos cifras significativas. Debido a que el número resultante es 2300, es mejor expresarlo en notación exponencial, 2.3×10^3 , para mostrar claramente dos cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un velocista tarda 10.5 s en correr 100.00 m. Calcule su velocidad promedio en metros por segundo, y exprese el resultado con el número correcto de cifras significativas.

Respuesta: 9.52 m/s (tres cifras significativas).

EJERCICIO RESUELTO 1.8 | Cómo determinar el número de cifras significativas en una cantidad calculada

Un gas a 25 °C llena un recipiente cuyo volumen es de $1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3$. El recipiente más el gas tienen una masa de 837.6 g. El recipiente vacío tiene una masa de 836.2 g. ¿Cuál es la densidad del gas a 25 °C?

SOLUCIÓN

Para calcular la densidad debemos conocer tanto la masa como el volumen del gas. La masa del gas es simplemente la diferencia entre la masa del recipiente lleno y la masa del recipiente vacío:

$$(837.6 - 836.2) \text{ g} = 1.4 \text{ g}$$

Al restar números, determinamos el número de cifras significativas en nuestro resultado, contando las posiciones decimales de cada cantidad. En este caso, cada cantidad tiene una posición decimal, por lo tanto, la masa del gas, 1.4 g, tiene una posición decimal.

Si utilizamos el volumen proporcionado en la pregunta, $1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3$, y la definición de densidad, obtenemos

$$\begin{aligned}\text{Densidad} &= \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.4 \text{ g}}{1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3} \\ &= 1.3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 = 0.0013 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Al dividir cantidades, determinamos el número de cifras significativas de nuestro resultado, contando el número de cifras significativas en cada cantidad. En nuestra respuesta hay dos cifras significativas que corresponden al menor número de cifras significativas de los dos números de la división. Observe que en este ejemplo, al seguir las reglas para determinar cifras significativas, se obtiene una respuesta que sólo contiene dos cifras significativas, aun cuando cada una de las cantidades medidas tenga al menos tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Con cuántas cifras significativas debe medirse la masa del recipiente (con y sin gas) del ejercicio resuelto 1.8, para que la densidad por calcular tenga tres cifras significativas?

Respuesta: Cinco (para que la diferencia entre las dos masas tenga tres cifras significativas, tanto la masa del recipiente lleno como la del vacío deben tener dos posiciones decimales. Por lo tanto, cada masa debe medirse con cinco cifras significativas).

Cuando un cálculo involucra dos o más pasos y usted anota las respuestas de los pasos intermedios, conserve al menos un dígito adicional para las respuestas intermedias, aparte del número de cifras significativas. Este procedimiento garantiza que los pequeños errores de redondeo de cada paso no se combinen y afecten el resultado final. Cuando utilice una calculadora, introduzca los números tal cual y sólo redondee la respuesta final. Los errores de redondeo acumulados pueden ser la causa de pequeñas diferencias entre los resultados que obtenga, y las respuestas dadas en el libro para problemas numéricos.

1.6 ANÁLISIS DIMENSIONAL

A lo largo del libro utilizamos un método llamado **análisis dimensional** como una herramienta para la solución de problemas. En el análisis dimensional tomamos en cuenta a las unidades en todos los cálculos. Las unidades se multiplican, se dividen o se “cancelan” entre sí. El análisis dimensional ayuda a garantizar que las

soluciones a los problemas tengan las unidades adecuadas. Además, proporciona una forma sistemática para resolver muchos problemas numéricos, y verificar nuestras soluciones de posibles errores.

La clave para utilizar el análisis dimensional es el uso correcto de los factores de conversión para cambiar de una unidad a otra. Un **factor de conversión** es una fracción cuyo numerador y denominador representan a la misma cantidad expresada en unidades diferentes. Por ejemplo, 2.54 cm y 1 in representan la misma longitud, $2.54 \text{ cm} = 1 \text{ in}$. Esta relación nos permite escribir dos factores de conversión:

$$\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ in}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ in}}{2.54 \text{ cm}}$$

Utilizamos el primero de estos factores para convertir pulgadas en centímetros. Por ejemplo, la longitud en centímetros de un objeto que mide 8.50 in de largo está dada por

$$\text{Número de centímetros} = (8.50 \text{ in}) \frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ in}} = 21.6 \text{ cm}$$

Unidad deseada

Unidad dada

La unidad de pulgadas en el denominador del factor de conversión cancela la unidad de pulgadas del dato proporcionado (8.50 in). La unidad de centímetros en el numerador del factor de conversión se vuelve la unidad de la respuesta final. Debido a que el numerador y el denominador de un factor de conversión son iguales, multiplicar cualquier cantidad por un factor de conversión equivale a multiplicarla por el número 1 y, por lo tanto, no cambia el valor intrínseco de la cantidad. La longitud 8.50 in es la misma que la longitud 21.6 cm.

En general, comenzamos cualquier conversión analizando las unidades de los datos proporcionados y las unidades que deseamos. Después nos preguntamos qué factores de conversión tenemos disponibles para que nos conduzcan de las unidades de la cantidad dada, a las de la cantidad deseada. Cuando multiplicamos una cantidad por un factor de conversión, las unidades se multiplican y se dividen de la siguiente manera:

$$\text{Unidad dada} \times \frac{\text{unidad deseada}}{\text{unidad dada}} = \text{unidad deseada}$$

Si las unidades deseadas no se obtienen en un cálculo, entonces seguramente cometimos un error en alguna parte. Una revisión cuidadosa de las unidades por lo general revela el origen del error.

■ EJERCICIO RESUELTO 1.9 | Conversión de unidades

Si una mujer tiene una masa de 115 lb, ¿cuál es su masa en gramos? (utilice las relaciones entre unidades que aparecen en la contraportada interior del libro).

SOLUCIÓN

Debido a que queremos cambiar de lb a g, buscamos la relación entre estas unidades de masa. En la contraportada interior vemos que $1 \text{ lb} = 453.6 \text{ g}$. Para cancelar las libras y dejar los gramos escribimos el factor de conversión con gramos en el numerador, y las libras en el denominador:

$$\text{Masa en gramos} = (115 \text{ lb}) \left(\frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right) = 5.22 \times 10^4 \text{ g}$$

La respuesta sólo debe expresarse con tres cifras significativas; el número de cifras significativas en 115 lb. El proceso que utilizamos aparece en el diagrama al margen.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice un factor de conversión de la contraportada interior para determinar la longitud en kilómetros de una carrera de automóviles de 500.0 mi.

Respuesta: 804.7 km.



Estrategias en química

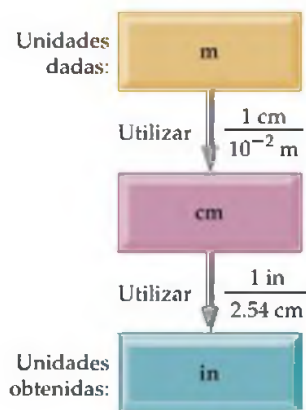
ESTIMACIÓN DE RESPUESTAS

En cierta ocasión, un amigo afirmó burlonamente que las calculadoras lo hacían obtener la respuesta incorrecta con mayor rapidez. Lo que quería decir con esto era que, a menos que tuviera la estrategia correcta para resolver un problema y oprimiera los números correctos, su respuesta sería incorrecta. Sin embargo, si aprende a *estimar* las respuestas, podrá verificar si las respuestas de sus cálculos son razonables.

La idea es realizar cálculos aproximados con números redondeados, de tal manera que se puedan llevar a cabo con facilidad operaciones aritméticas sin una calculadora. A este procedimiento generalmente se le conoce como de estimaciones “aproximadas”, lo que significa que, si bien no proporciona una respuesta exacta, sí nos da una casi correcta. Si trabajamos con unidades empleando el análisis dimensional y la estimación de respuestas, podemos verificar fácilmente si los resultados de nuestros cálculos son razonables o no.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo determinamos cuántos dígitos utilizar en los factores de conversión, como en el caso de libras y gramos del ejercicio resuelto 1.9?



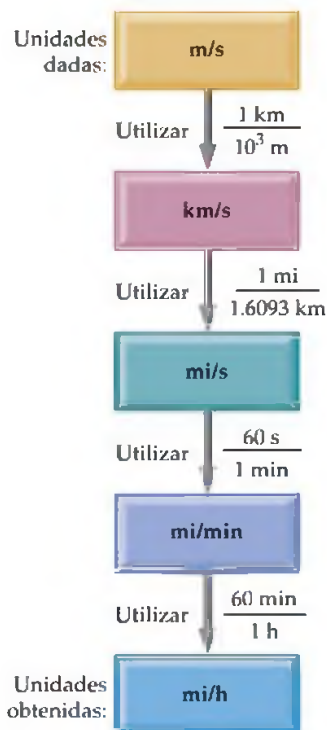
Uso de dos o más factores de conversión

Con frecuencia es necesario utilizar varios factores de conversión para resolver un problema. Como ejemplo, convirtamos a pulgadas la longitud de una varilla de 8 m. La tabla de la contraportada interior no proporciona la relación entre metros y pulgadas. Sin embargo, sí nos proporciona la relación entre centímetros y pulgadas, 1 in = 2.54 cm. A partir de lo que ya conocemos sobre los prefijos métricos, sabemos que 1 cm = 10^{-2} m. Así, podemos efectuar la conversión paso por paso, primero de metros a centímetros y después de centímetros a pulgadas, como muestra el diagrama al margen.

Si combinamos la cantidad dada (8.00 m) con los dos factores de conversión, obtenemos

$$\text{Número de pulgadas} = (8.00 \text{ m}) \left(\frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}} \right) \left(\frac{1 \text{ in}}{2.54 \text{ cm}} \right) = 315 \text{ in}$$

El primer factor de conversión se aplica para cancelar los metros y convertir la longitud a centímetros; es por esto que los metros se escriben en el denominador, y los centímetros en el numerador. El segundo factor de conversión se escribe para cancelar los centímetros, por lo que tiene a los centímetros en el denominador y las pulgadas (la unidad deseada) en el numerador.



EJERCICIO RESUELTO 1.10 Conversión de unidades utilizando dos o más factores de conversión

La velocidad promedio de una molécula de nitrógeno en el aire a 25 °C es de 515 m/s. Convierta esta velocidad a millas por hora.

SOLUCIÓN

Para pasar de las unidades dadas, m/s, a las unidades deseadas, mi/h, debemos convertir los metros a millas y los segundos a horas. Como ya conocemos los prefijos métricos, sabemos que 1 km = 10^3 m. En las relaciones que aparecen en la contraportada interior del libro encontramos que 1 mi = 1.6093 km. Entonces, podemos convertir m a km y después convertir km a mi. Como también sabemos que 60 s = 1 min y 60 min = 1 h, podemos convertir s a min y después min a h. Todo el proceso aparece en el diagrama al margen.

Si primero aplicamos las conversiones para la distancia y luego para el tiempo, podemos establecer una larga ecuación en la que se cancelen las unidades no deseadas:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad en mi/h} &= \left(515 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) \left(\frac{1 \text{ km}}{10^3 \text{ m}} \right) \left(\frac{1 \text{ mi}}{1.6093 \text{ km}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \right) \\ &= 1.15 \times 10^3 \text{ mi/h} \end{aligned}$$

Nuestra respuesta tiene las unidades deseadas. Podemos verificar nuestro cálculo mediante el procedimiento de estimación descrito en el cuadro anterior “Estrategias”. La velocidad dada es de aproximadamente 500 m/s. Si dividimos entre 1000, convertimos los m a km, lo que da 0.5 km/s. Debido a que 1 mi equivale aproximadamente a 1.6 km,

esta velocidad corresponde a $0.5/1.6 = 0.3$ mi/s. Al multiplicar por 60 obtenemos $0.3 \times 60 = 20$ mi/min. Si multiplicamos de nuevo por 60, tenemos $20 \times 60 = 1200$ mi/h. La solución aproximada (alrededor de 1200 mi/h), y la solución detallada (1150 mi/h) son razonablemente parecidas. La respuesta de la solución detallada tiene tres cifras significativas que corresponden al número de cifras significativas de la velocidad dada en m/s.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un automóvil recorre 28 mi por galón de gasolina. ¿Cuántos kilómetros por litro representan?

Respuesta: 12 km/L.

Conversiones en que intervienen volúmenes

Los factores de conversión que acabamos de ver convierten una unidad de medición en otra unidad de la misma medición, como de longitud a longitud. También tenemos factores de conversión que convierten una medida a otra diferente. Por ejemplo, la densidad de una sustancia puede tratarse como un factor de conversión entre masa y volumen. Suponga que quiere saber la masa en gramos de dos pulgadas cúbicas (2.00 in^3) de oro, que tiene una densidad de 19.3 g/cm^3 . La densidad nos da los siguientes factores de conversión:

$$\frac{19.3 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ cm}^3}{19.3 \text{ g}}$$

Debido a que la respuesta que queremos es la masa en gramos, podemos ver que utilizaremos el primero de estos factores, el cual tiene la masa en gramos en el numerador. Sin embargo, para utilizar este factor, primero debemos convertir las pulgadas en centímetros cúbicos. La relación entre in^3 y cm^3 no aparece en la parte interior de la contraportada, pero la relación entre pulgadas y centímetros está dada por: $1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$ (exactamente). Al elevar al cubo ambos lados de esta ecuación obtenemos $(1 \text{ in})^3 = (2.54 \text{ cm})^3$, con lo que escribimos el factor de conversión deseado:

$$\frac{(2.54 \text{ cm})^3}{(1 \text{ in})^3} = \frac{(2.54)^3 \text{ cm}^3}{(1)^3 \text{ in}^3} = \frac{16.39 \text{ cm}^3}{1 \text{ in}^3}$$

Observe que tanto los números como las unidades están al cubo. Además, debido a que 2.54 es un número exacto, podemos retener tantos dígitos de $(2.54)^3$ como sea necesario. Hemos utilizado cuatro, uno más que el número de dígitos en la densidad (19.3 g/cm^3). Al aplicar nuestros factores de conversión, ahora podemos resolver el problema:

$$\text{Masa en gramos} = (2.00 \text{ in}^3) \left(\frac{16.39 \text{ cm}^3}{1 \text{ in}^3} \right) \left(\frac{19.3 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \right) = 633 \text{ g}$$

El procedimiento aparece en el diagrama de abajo. La respuesta final se informa con tres cifras significativas, el mismo número de cifras significativas que en 2.00 in^3 y 19.3 g .



■ EJERCICIO RESUELTO 1.11 | Conversión de unidades de volumen

Los océanos de la Tierra contienen aproximadamente $1.36 \times 10^9 \text{ km}^3$ de agua. Calcule el volumen en litros.

SOLUCIÓN

Este problema involucra la conversión de km^3 a L. De la parte interior de la contraportada obtenemos que $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, pero no hay una relación que involucre km^3 . Sin embargo, por nuestro conocimiento sobre prefijos métricos sabemos que $1 \text{ km} = 10^3 \text{ m}$,

y podemos utilizar esta relación entre longitudes para escribir el factor de conversión deseado entre volúmenes:

$$\left(\frac{10^3 \text{ m}}{1 \text{ km}}\right)^3 = \frac{10^9 \text{ m}^3}{1 \text{ km}^3}$$

Por lo tanto, al convertir km^3 a m^3 y a L, tenemos

$$\text{Volumen en litros} = (1.36 \times 10^9 \text{ km}^3) \left(\frac{10^9 \text{ m}^3}{1 \text{ km}^3}\right) \left(\frac{1 \text{ L}}{10^{-3} \text{ m}^3}\right) = 1.36 \times 10^{21} \text{ L}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si el volumen de un objeto se informa como 5.0 ft^3 , ¿cuál es el volumen en metros cúbicos?
Respuesta: 0.14 m^3 .

Estrategias en química

LA IMPORTANCIA DE LA PRÁCTICA

Si alguna vez ha tocado un instrumento musical o ha participado en competencias atléticas, sabe que las claves del éxito son la práctica y la disciplina. No se puede aprender a tocar piano simplemente escuchando música, y no puede aprender a jugar baloncesto simplemente viendo los juegos por televisión. De igual manera, no puede aprender química únicamente observando a su profesor dando la clase. Tan sólo leer este libro, escuchar las clases o revisar los apuntes, por lo general, no es suficiente cuando se trata de resolver un examen. Su tarea no es sólo comprender cómo alguien más utiliza la química, sino ser capaz de aplicarla usted mismo. Para eso necesita practicar con regularidad, y cualquier cosa que se tenga que hacer con esta regularidad requiere autodisciplina hasta que se vuelve un hábito.

A lo largo del libro incluimos ejercicios resueltos en los que aparecen detalladamente las soluciones. A cada ejercicio resuelto le acompaña un ejercicio de práctica, en el que sólo proporcionamos la respuesta. Es importante que utilice estos ejercicios como

herramientas de aprendizaje. Los ejercicios al final de cada capítulo proporcionan preguntas adicionales que le ayudarán a comprender el material del capítulo. Los números en rojo indican los ejercicios cuyas respuestas aparecen al final del libro. En el apéndice A se hace un repaso de las matemáticas básicas.

Los ejercicios de práctica de este libro y las tareas asignadas por su profesor ofrecen la práctica mínima que necesita para tener éxito en su curso de química. Sólo resolviendo todos los problemas asignados podrá enfrentar toda la gama de dificultades y los temas que el profesor espera que domine para los exámenes. No existe sustituto para un esfuerzo determinado y tal vez prolongado para resolver los problemas por su cuenta. Sin embargo, si tiene dificultad para resolver un problema, solicite ayuda a su profesor, a un maestro asistente, a un tutor o a un compañero. Dedicar un tiempo exagerado a un solo ejercicio rara vez resulta efectivo, a menos que sepa que presenta un alto grado de dificultad y que requiere un gran esfuerzo mental.

■ EJERCICIO RESUELTO 1.12 | Conversiones que involucran densidad

¿Cuál es la masa en gramos de 1.00 gal de agua? La densidad del agua es 1.00 g/mL .

SOLUCIÓN

Antes de comenzar a resolver este ejercicio, observemos lo siguiente:

1. Tenemos 1.00 gal de agua (la cantidad dada, o conocida) y se nos pide calcular su masa en gramos (la desconocida).
2. Tenemos los siguientes factores de conversión, ya sea dados, comúnmente conocidos, o disponibles en la parte interior de la contraportada de este libro:

$$\frac{1.00 \text{ g agua}}{1 \text{ mL agua}} \quad \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \quad \frac{1 \text{ L}}{1.057 \text{ ct}} \quad \frac{1 \text{ gal}}{4 \text{ ct}}$$

El primero de estos factores de conversión debe utilizarse como está escrito (con los gramos en el numerador) para que dé el resultado deseado, mientras que el último factor de conversión debe estar en el orden inverso para cancelar los galones:

$$\begin{aligned} \text{Masa en gramos} &= (1.00 \text{ gal}) \left(\frac{4 \text{ ct}}{1 \text{ gal}}\right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1.057 \text{ ct}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) \left(\frac{1.00 \text{ g}}{1 \text{ mL}}\right) \\ &= 3.78 \times 10^3 \text{ g de agua} \end{aligned}$$

Las unidades de nuestra respuesta final son adecuadas, y también ya nos ocupamos de nuestras cifras significativas. Posteriormente podemos verificar nuestro cálculo mediante el procedimiento de estimación. Podemos redondear 1.057 a 1 . Si nos concentramos en los números que son diferentes que 1 , entonces simplemente tenemos $4 \times 1000 = 4000 \text{ g}$, que concuerda con el cálculo detallado.

En casos como éste también puede utilizar el sentido común para deducir si su respuesta es razonable. En este caso sabemos que la mayoría de las personas puede levan-

tar un galón de leche con una mano, aunque resultaría cansado cargarlo durante un día completo. La leche en su mayoría es agua y tendrá una densidad no muy diferente a la del agua. Por lo tanto, podríamos estimar que en unidades parecidas, un galón de agua tendría una masa de más de 5 lb pero de menos de 50 lb. La masa que calculamos es de $3.78 \text{ kg} \times 2.2 \text{ lb/kg} = 8.3 \text{ lb}$; una respuesta que es razonable al menos en la estimación de magnitud.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La densidad del benceno es 0.879 g/mL . Calcule la masa en gramos de 1.00 ct de benceno.

Respuesta: 832 g.

REPASO DEL CAPÍTULO

Después de cada capítulo encontrará un resumen que resalta el contenido importante en él. El resumen contiene todos los términos clave del capítulo en su contexto. Después del resumen proporcionamos una lista de habilidades y ecuaciones importantes. Estos materiales de repaso son herramientas esenciales que le ayudarán a prepararse para los exámenes.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 1.1 La química estudia la composición, estructura, propiedades y cambios de la **materia**. La composición de la materia se relaciona con el tipo de **elementos** que contiene. La estructura de la materia tiene que ver con la forma en que se acomodan los **átomos** de estos elementos. Una **propiedad** es cualquier característica que proporciona a una muestra de materia su identidad única. Una **molécula** es una entidad compuesta por dos o más átomos, unidos entre sí de manera específica.

Sección 1.2 La materia existe en tres estados físicos, **gas**, **líquido** y **sólido**, los cuales se conocen como **estados de la materia**. Hay dos tipos de sustancias puras: **elementos** y **compuestos**. Cada elemento tiene sólo una clase de átomos y se representa con un símbolo químico que consiste en una o dos letras, la primera de ellas en mayúsculas. Los compuestos están formados por dos o más elementos unidos químicamente. La **ley de la composición constante**, también conocida como la **ley de las proporciones definidas**, establece que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma. La mayor parte de la materia consiste en una mezcla de sustancias. Las **mezclas** tienen composiciones variables y pueden ser homogéneas o heterogéneas; las mezclas homogéneas se conocen como **disoluciones**.

Sección 1.3 Cada sustancia tiene un conjunto único de **propiedades físicas** y **propiedades químicas** que pueden utilizarse para identificarse. Durante un **cambio físico**, la materia no modifica su composición. Los **cambios de estado** son cambios físicos. En un **cambio químico** (**reacción química**), una sustancia se transforma en una sustancia químicamente diferente. Las **propiedades intensivas** son independientes de la cantidad de materia analizada y se utilizan para identificar sustancias. Las **propiedades extensivas** se relacionan con la cantidad de sustancia presente. Las diferencias entre propiedades físicas y químicas se utilizan para separar sustancias.

El **método científico** es un proceso dinámico que se utiliza para responder preguntas acerca del mundo físico. Las observaciones y experimentos dan lugar a **leyes científicas**,

reglas generales que resumen el comportamiento de la naturaleza. Las observaciones también dan lugar a explicaciones tentativas o **hipótesis**. Si una hipótesis se prueba y refina, podría dar origen a una **teoría**.

Sección 1.4 Las mediciones en química se hacen mediante el **sistema métrico**. Se hace énfasis especial en un conjunto particular de unidades métricas llamado **unidades SI**, las cuales se basan en el metro, el kilogramo y el segundo como las unidades fundamentales de longitud, **masa** y tiempo, respectivamente. El sistema métrico emplea un conjunto de prefijos para indicar fracciones decimales o múltiplos de las unidades fundamentales. La escala de temperatura del SI es la **escala Kelvin**, aunque la **escala Celsius** también se utiliza con frecuencia. La **densidad** es una propiedad importante que equivale a la masa dividida entre el volumen.

Sección 1.5 Todas las cantidades medidas son inexactas hasta cierto punto. La **precisión** de una medición indica qué tanto coinciden entre sí las diferentes mediciones de una cantidad. La **exactitud** de una medición indica qué tanto coincide una medición con el valor aceptado o "verdadero". Las cifras significativas de una cantidad medida incluyen un dígito estimado, que es el último dígito de la medición. Las **cifras significativas** indican el alcance de la incertidumbre de la medición. Se deben seguir ciertas reglas para que un cálculo que involucra cantidades medidas se informe con el número correcto de cifras significativas.

Sección 1.6 En el método de **análisis dimensional** para la resolución de problemas se incluyen las unidades que acompañan a las mediciones a través de los cálculos. Las unidades se multiplican, se dividen entre sí o se cancelan como cantidades algebraicas. La obtención de las unidades correctas para el resultado final es una forma importante de verificar el método de cálculo. Cuando convertimos unidades y cuando resolvemos muchos otros tipos de problemas, podemos utilizar **factores de conversión**. Estos factores son cocientes construidos a partir de relaciones válidas entre cantidades equivalentes.

HABILIDADES CLAVE

- Distinguir elementos, compuestos y mezclas.
- Memorizar los símbolos de elementos comunes y prefijos métricos comunes.
- Utilizar cifras significativas, notación científica, unidades métricas y el análisis dimensional en los cálculos.

ECUACIONES CLAVE

$$K = ^\circ C + 273.15 \quad [1.1]$$

$$^\circ C = \frac{5}{9} (^{\circ}F - 32) \quad \text{o} \quad ^{\circ}F = \frac{9}{5} (^{\circ}C) + 32 \quad [1.2]$$

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad [1.3]$$

Conversión entre las escalas de temperatura Celsius ($^{\circ}C$) y Kelvin (K)

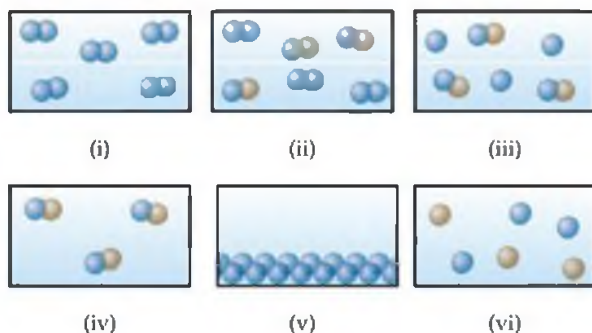
Conversión entre las escalas de temperatura Celsius ($^{\circ}C$) y Fahrenheit ($^{\circ}F$)

Definición de densidad

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

El objetivo de los ejercicios de esta sección es que pruebe su comprensión sobre los conceptos clave, y no para que demuestre su habilidad para utilizar fórmulas y realizar cálculos. Las respuestas de los ejercicios con números en rojo aparecen al final del libro.

- 1.1** ¿Cuál de las siguientes figuras representa (a) un elemento puro, (b) una mezcla de dos elementos, (c) un compuesto puro, (d) una mezcla de un elemento y un compuesto? (más de una figura puede coincidir con cada descripción). [Sección 1.2]

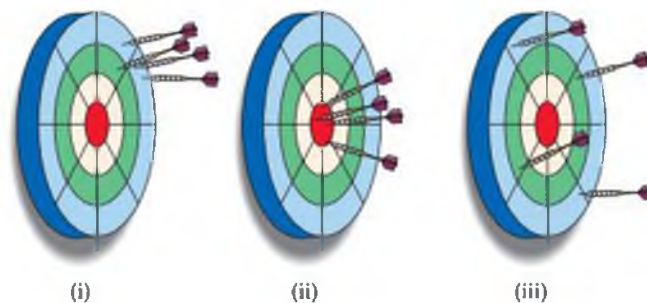


- 1.2** ¿El siguiente diagrama representa un cambio químico o un cambio físico?, ¿cómo lo sabe? [Sección 1.3]

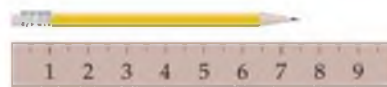


- 1.3** Identifique cada una de las siguientes como mediciones de longitud, área, volumen, masa, densidad, tiempo o temperatura: (a) 5 ns, (b) 5.5 kg/m³, (c) 0.88 pm, (d) 540 km², (e) 173 K, (f) 2 mm³, (g) 23 $^{\circ}C$. [Sección 1.4]
- 1.4** Tres esferas de igual tamaño están compuestas por aluminio (densidad = 2.70 g/cm³), plata (densidad = 10.49 g/cm³) y níquel (densidad = 8.90 g/cm³). Ordene las esferas de la más ligera a la más pesada.
- 1.5** Los siguientes tableros de dardos ilustran los tipos de errores que se ven frecuentemente cuando una medición se

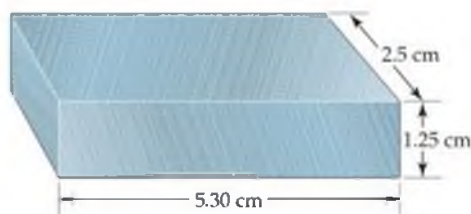
repite varias veces. El centro del tablero representa el “valor verdadero”, y los dardos representan las mediciones experimentales. ¿Cuál de los tableros representa mejor cada uno de los siguientes escenarios: (a) mediciones tanto exactas como precisas, (b) mediciones precisas pero inexactas, (c) mediciones imprecisas pero que dan un promedio exacto? [Sección 1.5]



- 1.6** (a) ¿Cuál es la longitud del lápiz que aparece en la siguiente figura si la escala se lee en centímetros? ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición? (b) A continuación aparece el termómetro de un horno con una escala circular que se lee en grados Fahrenheit. ¿Qué temperatura indica la escala? ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición? [Sección 1.5]



- 1.7 ¿Qué es incorrecto en la siguiente afirmación? Hace 20 años se determinó que un artefacto tenía 1900 años de antigüedad. Ahora debe tener 1920 años de antigüedad. [Sección 1.5]
- 1.8 (a) ¿Cuántas cifras significativas deben informarse con el volumen de la barra de metal que aparece abajo? (b) Si la masa de la barra es 104.7 g, ¿cuántas cifras significativas deben informarse cuando se calcula su densidad si se utiliza el volumen calculado? [Sección 1.5]



EJERCICIOS

Los siguientes ejercicios se dividen en secciones que tratarán sobre temas específicos del capítulo. Estos ejercicios están agrupados en pares; las respuestas de los que tienen número impar y color rojo, aparecen al final del libro. Aquellos ejercicios cuyo número aparece entre corchetes son más difíciles.

Clasificación y propiedades de la materia

- 1.11 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla. Si se trata de una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: (a) arroz con leche, (b) agua de mar, (c) magnesio, (d) gasolina.
- 1.12 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla. Si se trata de una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: (a) aire, (b) jugo de tomate, (c) cristales de yodo, (d) arena.
- 1.13 Escriba el símbolo químico o el nombre de los siguientes elementos, según corresponda: (a) azufre, (b) magnesio, (c) potasio, (d) cloro, (e) cobre, (f) F, (g) Ni, (h) Na, (i) Al, (j) Si.
- 1.14 Escriba el símbolo químico o el nombre de los siguientes elementos, según corresponda: (a) carbono, (b) nitrógeno, (c) bromo, (d) zinc, (e) hierro, (f) P, (g) Ca, (h) He, (i) Pb, (j) Ag.
- 1.15 Una sustancia sólida blanca, A, se calienta intensamente en ausencia de aire. Se descompone para formar una nueva sustancia blanca, B, y un gas, C. El gas tiene exactamente las mismas propiedades que el producto que se obtiene cuando se quema carbono con exceso de oxígeno. Según estas observaciones, ¿podemos determinar si los sólidos A y B, y el gas C son elementos o compuestos? Explique sus conclusiones para cada sustancia.
- 1.16 En 1807, el químico inglés Humphry Davy pasó una corriente eléctrica a través de hidróxido de potasio fundido, y aisló una sustancia reactiva brillante y luminosa. Afirmó haber descubierto un nuevo elemento, al que llamó potasio. En esos tiempos, antes de la aparición de los instrumentos modernos, ¿cuáles eran las bases para afirmar que una sustancia era un elemento?
- 1.17 En el proceso de intentar caracterizar una sustancia, un químico hace las siguientes observaciones: la sustancia es un metal blanco plateado lustroso. Funde a 649 °C y hierve a 1105 °C. Su densidad a 20 °C es 1.738 g/cm³. La sustancia arde en el aire produciendo una intensa luz blanca. Reacciona con cloro para formar un sólido blanco quebradizo. La sustancia puede moldearse para formar láminas delgadas, o estirarse para formar alambres. Es buena conductora de electricidad. ¿Cuáles de estas características son propiedades físicas, y cuáles son propiedades químicas?
- 1.18 Lea la siguiente descripción del zinc elemental e indique cuáles son propiedades físicas y cuáles son propiedades químicas. El zinc es un metal de color grisáceo-plateado que funde a 420 °C. Cuando se añaden granos de zinc al ácido sulfúrico diluido, se libera hidrógeno y el metal se disuelve. El zinc tiene una dureza de 2.5 en la escala de Mohs, y una densidad de 7.13 g/cm³ a 25 °C. Reacciona lentamente con oxígeno gaseoso a temperaturas elevadas para formar óxido de zinc, ZnO.
- 1.19 Clasifique cada uno de los siguientes procesos como físicos o químicos: (a) corrosión de aluminio metálico, (b) fundición de hielo, (c) pulverización de una aspirina, (d) digestión de un dulce, (e) explosión de nitroglicerina.
- 1.20 Se enciende un fósforo y se coloca bajo una pieza fría de metal. Se hacen las siguientes observaciones: (a) El cerillo arde. (b) El metal se calienta. (c) Se condensa agua sobre el metal. (d) Se deposita hollín (carbono) sobre el metal. ¿Cuáles de estos sucesos se deben a cambios físicos y cuáles a cambios químicos?
- 1.21 Sugiera un método para separar cada una de las siguientes mezclas en dos componentes: (a) azúcar y arena, (b) hierro y azufre.
- 1.22 Un vaso de precipitados contiene un líquido transparente e incoloro. Si es agua, ¿cómo podría determinar si tiene sal de mesa disuelta? No lo pruebe!

Unidades y medición

- 1.23** ¿Cuál es la notación exponencial que representa cada una de las siguientes abreviaturas: (a) d, (b) c, (c) f, (d) μ , (e) M, (f) k, (g) n, (h) m, (i) p?
- 1.24** Utilice los prefijos métricos adecuados para escribir las siguientes mediciones sin el uso de exponentes: (a) 6.35×10^{-2} L, (b) 6.5×10^{-6} s, (c) 9.5×10^{-4} m, (d) 4.23×10^{-9} m³, (e) 12.5×10^{-8} kg, (f) 3.5×10^{-10} g, (g) 6.54×10^9 fs.
- 1.25** Realice las siguientes conversiones: (a) 62 °F a °C, (b) 216.7 °C a °F, (c) 233 °C a K, (d) 315 K a °F, (e) 2500 °F a K.
- 1.26** (a) La temperatura de un cálido día de verano es de 87 °F. ¿Cuál es la temperatura en °C? (b) Muchos datos científicos se reportan a 25 °C. ¿Cuál es esta temperatura en kelvins y en grados Fahrenheit? (c) Suponga que una receta indica una temperatura de 175 °F para el horno. Convierta esta temperatura a grados Celsius y a kelvins. (d) El punto de fusión del bromuro de sodio (una sal) es 755 °C. Calcule esta temperatura en °F y en kelvins. (e) El neón, un elemento gaseoso a temperatura ambiente, se utiliza para hacer anuncios electrónicos. Este elemento tiene un punto de fusión de -248.6 °C y un punto de ebullición de -246.1 °C. Convierta estas temperaturas a kelvins.
- 1.27** (a) Una muestra de tetracloruro de carbono, un líquido que se utilizaba para lavado en seco, tiene una masa de 39.73 g y un volumen de 25.0 mL a 25 °C. ¿Cuál es su densidad a esta temperatura? ¿El tetracloruro de carbono flotará en el agua? (los materiales que son menos densos que el agua flotarán). (b) La densidad del platino es 21.45 g/cm³ a 20 °C. Calcule la masa de 75.00 cm³ de platino a esta temperatura. (c) La densidad del magnesio es 1.738 g/cm³ a 20 °C. ¿Cuál es el volumen de 87.50 g de este metal a esta temperatura?
- 1.28** (a) Un cubo de osmio metálico de 1.500 cm por lado tiene una masa de 76.31 g a 25 °C. ¿Cuál es su densidad en g/cm³ a esta temperatura? (b) La densidad del titanio metálico es 4.51 g/cm³ a 25 °C. ¿Qué masa de titanio desplaza 125.0 mL de agua a 25 °C? (c) La densidad del benceno a 15 °C es 0.8787 g/mL. Calcule la masa de 0.1500 L de benceno a esta temperatura.
- 1.29** (a) Para identificar una sustancia líquida, una estudiante determinó su densidad. Utilizando una probeta graduada midió una muestra de 45 mL de esa sustancia. Después midió la masa de la muestra y descubrió que pesaba 38.5 g. Ella sabía que la sustancia tenía que ser alcohol isopropílico (densidad 0.785 g/mL) o tolueno (densidad 0.866 g/mL). ¿Cuál es la densidad calculada y la probable identidad de la sustancia? (b) Un experimento requiere 45.0 g de etilenglicol, un líquido cuya densidad es 1.114 g/mL. En lugar de pesar la muestra en una balanza, un químico eligió medir el líquido con una probeta graduada. ¿Qué volumen de líquido deberá utilizar? (c) Una pieza cúbica de metal mide 5.00 cm por lado. Si el metal es níquel, cuya densidad es 8.90 g/cm³, ¿cuál es la masa del cubo?
- 1.30** (a) Cuando se despegó la etiqueta de una botella con un líquido transparente, que se creía era benceno, un químico midió la densidad del líquido para verificar su identidad. Una muestra de 25.0 mL del líquido presentó una masa de 21.95 g. Un manual de química muestra la densidad del benceno a 15 °C como 0.8787 g/mL. ¿La densidad calculada coincide con el valor reportado? (b) Un experimento requiere 15.0 g de ciclohexano, cuya densidad a 25 °C es 0.7781 g/mL. ¿Qué volumen de ciclohexano debe utilizarse? (c) Una bola esférica de plomo tiene un diámetro de 5.0 cm. ¿Cuál es la masa de la esfera si el plomo tiene una densidad de 11.34 g/cm³? (El volumen de una esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$, donde r es el radio).
- 1.31** El oro puede martillarse hasta formar láminas extremadamente delgadas, conocidas como hoja de oro. Si una pieza de oro de 200 mg (densidad = 19.32 g/cm³) se martilla hasta formar una lámina de 2.4 × 1.0 ft, ¿cuál es el espesor promedio de la lámina expresado en metros? ¿Cómo expresaría el espesor sin notación exponencial, mediante un prefijo métrico adecuado?
- 1.32** Una varilla cilíndrica formada de silicio mide 16.8 cm de largo y tiene una masa de 2.17 kg. La densidad del silicio es 2.33 g/cm³. ¿Cuál es el diámetro del cilindro? (El volumen de un cilindro está dado por $\pi r^2 h$, donde r es el radio y h es la longitud).

Incertidumbre en las mediciones

- 1.33** Indique cuáles de los siguientes son números exactos: (a) la masa de un clip, (b) la superficie de una moneda, (c) el número de pulgadas en una milla, (d) el número de onzas en una libra, (e) el número de microsegundos en una semana, (f) el número de páginas en este libro.
- 1.34** Indique cuáles de los siguientes son números exactos: (a) la masa de una tasa de café de 32 oz, (b) el número de estudiantes en su clase de química, (c) la temperatura de la superficie del sol, (d) la masa de un timbre postal, (e) el número de mililitros en un metro cúbico de agua, (f) la altura promedio de los estudiantes de su escuela.
- 1.35** ¿Cuál es el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades? (a) 358 kg, (b) 0.054 s, (c) 6.3050 cm, (d) 0.0105 L, (e) 7.0500×10^{-3} m³.
- 1.36** Indique el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades medidas: (a) 3.774 km, (b) 205 m², (c) 1.700 cm, (d) 350.00 K, (e) 307.080 g.
- 1.37** Redondee a cuatro cifras significativas cada uno de los siguientes números y exprese el resultado en notación exponencial estándar: (a) 102.53070, (b) 656,980, (c) 0.008543210, (d) 0.000257870, (e) -0.0357202.
- 1.38** (a) El diámetro de la Tierra en el ecuador es de 7926.381 mi. Redondee este número a tres cifras significativas y expréselo en notación exponencial estándar. (b) La circunferencia de la Tierra de polo a polo es de 40,008 km. Redondee este número a cuatro cifras significativas y expréselo en notación exponencial estándar.

- 1.39** Realice las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
- (a) $12.0550 + 9.05$
 - (b) $257.2 - 19.789$
 - (c) $(6.21 \times 10^3)(0.1050)$
 - (d) $0.0577/0.753$

Análisis dimensional

- 1.41** Utilice lo que sabe sobre unidades métricas, unidades inglesas, la información en el interior de la contraportada y anote los factores de conversión necesarios para convertir (a) mm a nm, (b) mg a kg, (c) km a ft, (d) in^3 a cm^3 .
- 1.42** Utilice lo que sabe sobre unidades métricas, unidades inglesas, la información en el interior de la contraportada y anote los factores de conversión necesarios para convertir (a) μm a mm, (b) ms a ns, (c) mi a km, (d) ft^3 a L.
- 1.43** Realice las siguientes conversiones: (a) 0.076 L a mL, (b) 5.0×10^{-8} m a nm, (c) 6.88×10^5 ns a s, (d) 0.50 lb a g, (e) $1.55 \text{ g}/\text{m}^3$ a g/L , (f) $5.850 \text{ gal}/\text{h}$ a L/s .
- 1.44** (a) La velocidad de la luz en el vacío es de $2.998 \times 10^8 \text{ m}/\text{s}$. Calcule su velocidad en km/h . (b) La torre Sears en Chicago mide 1454 ft de alto. Calcule su altura en metros. (c) La planta ensambladora de vehículos del centro espacial Kennedy en Florida tiene un volumen de $3,666,500 \text{ m}^3$. Convierta este volumen a litros y exprese el resultado en notación exponencial estándar. (d) Un individuo que padece de un alto nivel de colesterol en su sangre tiene 232 mg de colesterol por 100 mL de sangre. Si el volumen de sangre total del individuo es 5.2 L, ¿cuántos gramos de colesterol en la sangre total puede contener el cuerpo del individuo?
- 1.45** Realice las siguientes conversiones: (a) 5.00 días a s, (b) 0.0550 mi a m, (c) $\$1.89/\text{gal}$ a $\$$ por litro, (d) $0.510 \text{ in}/\text{ms}$ a km/h , (e) $22.50 \text{ gal}/\text{min}$ a L/s , (f) 0.02500 ft^3 a cm^3 .
- 1.46** Realice las siguientes conversiones: (a) 0.105 in a mm, (b) 0.650 ct a mL, (c) $8.75 \mu\text{m}/\text{s}$ a km/h , (d) 1.955 m^3 a yd^3 , (e) $\$3.99/\text{lb}$ a $\$$ por kg, (f) $8.75 \text{ lb}/\text{ft}^3$ a g/mL .
- 1.47** (a) ¿Cuántos litros de vino puede contener una barrica cuya capacidad es de 31 gal? (b) La dosis recomendada para adultos de Elixofilina®, un medicamento para tratar el asma, es de 6 mg/kg de masa corporal. Calcule la dosis en miligramos para una persona que pesa 150 lb. (c) Si un automóvil puede recorrer 254 mi con 11.2 gal de gasolina, ¿cuál es el consumo de gasolina en km/L ? (d) Una libra de granos de café rinde para 50 tazas de café (4 tazas = 1 ct). ¿Cuántos mililitros de café podemos obtener de 1 g de granos de café?

- 1.40** Realice las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
- (a) $320.5 - (6104.5/2.3)$
 - (b) $[(285.3 \times 10^6) - (1.200 \times 10^3)] \times 2.8954$
 - (c) $(0.0045 \times 20,000.0) + (2813 \times 12)$
 - (d) $863 \times [1255 - (3.45 \times 108)]$

- 1.48** (a) Si un automóvil eléctrico es capaz de recorrer 225 km con una sola carga, ¿cuántas cargas necesitará para viajar de Boston, Massachusetts, a Miami, Florida, una distancia de 1486 mi, si suponemos que el recorrido comienza con una carga completa? (b) Si un somorgujo (ave parecida a un pato) migratorio vuela a una velocidad promedio de 14 m/s, ¿cuál es la velocidad promedio en mi/h ? (c) Si el desplazamiento de los pistones de un motor se reporta como 450 in^3 , ¿cuál es su desplazamiento en litros? (d) En marzo de 1989, el Exxon Valdez encalló cerca de la costa de Alaska y derramó 240,000 barriles de petróleo crudo. Un barril de petróleo es igual a 42 gal. ¿Cuántos litros de petróleo se derramaron?
- 1.49** La densidad del aire a presión atmosférica normal y 25 °C es de 1.19 g/L. ¿Cuál es la masa, en kilogramos, del aire en una habitación que mide $12.5 \times 15.5 \times 8.0 \text{ ft}$?
- 1.50** La concentración de monóxido de carbono en un departamento urbano es de $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$. ¿Cuál es la masa en gramos del monóxido de carbono presente en una habitación que mide $9.0 \times 14.5 \times 18.8 \text{ ft}$?
- 1.51** Mediante técnicas de estimación, ordene estos elementos del más corto al más largo: una cadena de 57 cm de longitud, un zapato de 14 in de largo y un tubo de 1.1 m de longitud.
- 1.52** Mediante técnicas de estimación, determine cuál de los siguientes es el más pesado y cuál el más ligero: un saco de papas de 5 lb, un saco de azúcar de 5 kg o 1 gal de agua (densidad = 1.0 g/mL).
- 1.53** El dólar de plata Morgan tiene una masa de 26.73 g. Por ley, debe contener 90% de plata y el resto de cobre. (a) Cuando la moneda se acuñó, a finales de 1800, la plata tenía un valor de \$1.18 por onza troy (31.1 g). A este precio, ¿cuál es el valor de la plata en el dólar de plata? (b) En la actualidad, la plata se vende por aproximadamente \$13.25 por onza troy. ¿Cuántos dólares de plata Morgan se requieren para obtener \$25.00 de plata pura?
- 1.54** Una refinería de cobre produce un lingote de cobre de 150 lb de peso. Si el cobre se convierte en alambres de 8.25 mm de diámetro, ¿cuántos pies de cobre pueden obtenerse de un lingote? La densidad del cobre es $8.94 \text{ g}/\text{cm}^3$. (Suponga que el alambre es un cilindro cuyo volumen es $V = \pi r^2 h$, donde r es el radio y h es la altura o longitud).

EJERCICIOS ADICIONALES

Los ejercicios de esta sección no están divididos por categoría, aunque aparecen casi en el orden de los temas del capítulo. No están por pares.

- 1.55** ¿Qué significan los términos composición y estructura cuando se habla de materia?
- 1.56** (a) Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura, disolución o mezcla heterogénea: una moneda de oro, una taza de café, una tabla de madera. (b) ¿Qué am-

bigüedades se presentan al responder el inciso (a), de acuerdo con las descripciones dadas?

- 1.57** (a) ¿Cuál es la diferencia entre una hipótesis y una teoría? (b) Explique la diferencia entre una teoría y una ley científica. ¿Cuál se refiere a cómo se comporta la materia, y cuál a por qué se comporta de esa manera?
- 1.58** Una muestra de ácido ascórbico (vitamina C) se sintetiza en el laboratorio. Ésta contiene 1.50 g de carbono y 2.00 g de oxígeno. Otra muestra de ácido ascórbico, aislada de frutas

dricas, contiene 6.35 g de carbono. ¿Cuántos gramos de oxígeno contiene? ¿Qué ley está suponiendo para responder esta pregunta?

- 1.59 Dos estudiantes determinan el porcentaje de plomo en una muestra como un ejercicio de laboratorio. El porcentaje real es 22.52%. Los resultados de los estudiantes para tres determinaciones son los siguientes:

1. 22.52, 22.48, 22.54
2. 22.64, 22.58, 22.62

(a) Calcule el porcentaje promedio para cada conjunto de datos, e indique cuál es el conjunto más exacto según el promedio. (b) La precisión puede evaluarse analizando el promedio de las desviaciones del valor promedio para ese conjunto de datos (calcule el valor promedio para cada conjunto de datos y después calcule el valor promedio de las desviaciones absolutas de cada medición respecto del promedio). ¿Cuál es el conjunto más preciso?

- 1.60 ¿Resulta adecuado utilizar cifras significativas en cada una de las siguientes afirmaciones? Explique. (a) En el 2005 la circulación del *National Geographic* fue de 7,812,564. (b) El 1 de julio de 2005, la población de Cook County, Illinois era de 5,303,683. (c) En Estados Unidos, el 0.621% de la población se apellida Brown.

- 1.61 ¿Qué tipo de cantidad (por ejemplo, longitud, volumen, densidad) representan las siguientes unidades: (a) mL, (b) cm², (c) mm³, (d) mg/L, (e) ps, (f) nm, (g) K?

- 1.62 Escriba las unidades SI derivadas de cada una de las siguientes cantidades en términos de unidades SI fundamentales: (a) aceleración = distancia/tiempo²; (b) fuerza = masa × aceleración; (c) trabajo = fuerza × distancia; (d) presión = fuerza/área; (e) potencia = trabajo/tiempo.

- 1.63 La distancia de la Tierra a la Luna es de aproximadamente 240,000 mi. (a) ¿Cuál es la distancia en metros? (b) Se ha determinado que la velocidad del halcón peregrino en una inmersión es de 350 km/h. Si este halcón pudiera volar hacia la Luna a esta velocidad, ¿cuántos segundos tardaría?

- 1.64 Una moneda de 25 centavos de dólar tiene una masa de 5.67 g y un espesor aproximado de 1.55 mm. (a) ¿Cuántas monedas tendríamos que apilar para alcanzar 575 ft, la altura del Monumento a Washington? (b) ¿Cuánto pesaría esta pila? (c) ¿Cuánto dinero contendría esta pila? (d) A principios de 2007, la deuda nacional ascendía a \$8.7 miles de billones. ¿Cuántas pilas como la que describimos se necesitarían para pagar esta deuda?

- 1.65 En Estados Unidos, el agua utilizada para irrigación se mide en acres-pies. Un acre-pie de agua cubre un acre hasta una profundidad de exactamente 1 ft. Un acre equivale a 4840 yd². Un acre-pie es suficiente para proveer de agua a dos hogares típicos durante 1.00 año. (a) Si el agua desalinizada cuesta \$1950 por acre-pie, ¿cuánto cuesta el agua desalinizada por litro? (b) ¿Cuánto le costaría por día a un hogar si ésta fuera la única fuente de agua?

- 1.66 Suponga que decide definir su propia escala de temperatura utilizando el punto de congelación (−11.5 °C) y el punto de ebullición (197.6 °C) del etilenglicol. Si establece el punto de congelación en 0 °C y el de ebullición en 100 °C, ¿cuál es el punto de congelación del agua en esta nueva escala?

- 1.67 Las sustancias líquidas mercurio (densidad = 13.5 g/mL), agua (1.00 g/mL) y ciclohexano (0.778 g/mL) no forman una disolución cuando se mezclan, sino que se separan en distintas capas. Ilustre cómo se posicionarían los líquidos en un tubo de ensayo.

- 1.68 Se fabrican pequeñas esferas con la misma masa de plomo (densidad = 11.3 g/cm³), plata (10.5 g/cm³) y aluminio (2.70 g/cm³). Sin hacer cálculos, ordene las esferas de la más pequeña a la más grande.

- 1.69 El agua tiene una densidad de 0.997 g/cm³ a 25 °C; el hielo tiene una densidad de 0.917 g/cm³ a −10 °C. (a) Si una botella de refresco, cuyo volumen es 1.50 L, se llena completamente con agua y después se congela a −10 °C, ¿qué volumen ocupa el hielo? (b) ¿Puede mantenerse el hielo dentro de la botella?

- 1.70 Una muestra de 32.65 g de un sólido se coloca en un matraz. Se le agrega tolueno al matraz, en el que el sólido es insoluble, de tal manera que el volumen total del sólido y el líquido es de 50.00 mL. El sólido y el tolueno juntos pesan 58.58 g. La densidad del tolueno a la temperatura del experimento es de 0.864 g/mL. ¿Cuál es la densidad del sólido?

- 1.71 (a) Se le proporciona una botella que contiene 4.59 cm³ de un sólido metálico. La masa total de la botella y el sólido es 35.66 g. La botella vacía pesa 14.23 g. ¿Cuál es la densidad del sólido? (b) El mercurio se vende por “frasco”, una unidad que contiene una masa de 34.5 kg. ¿Cuál es el volumen de un frasco de mercurio si la densidad del mercurio es 13.5 g/mL? (c) Un ladrón planea robar de un museo una esfera de oro de 28.9 cm de radio. Si el oro tiene una densidad de 19.3 g/cm³, ¿cuál es la masa de la esfera? [El volumen de una esfera es $V = (4/3)\pi r^3$.] ¿Podrá caminar con la esfera sin ayuda?

- 1.72 Las baterías de los automóviles contienen ácido sulfúrico, el cual comúnmente se conoce como “ácido de batería”. Calcule el número de gramos de ácido sulfúrico en 0.500 L de ácido de batería si la disolución tiene una densidad de 1.28 g/mL, y es 38.1% ácido sulfúrico en masa.

- 1.73 Un recipiente que contiene 40 lb de abono mide 14 × 20 × 30 in. Un recipiente que contiene 40 lb de tierra tiene un volumen de 1.9 gal. (a) Calcule las densidades promedio del abono y de la tierra en unidades de g/cm³. ¿Sería correcto decir que el abono es “más ligero” que la tierra? Explique. (b) ¿Cuántas bolsas de abono se necesitan para cubrir un área que mide 10.0 ft × 20.0 ft con una profundidad de 2.0 in?

- 1.74 Un comerciante de monedas le ofrece venderle una antigua moneda de oro de 2.2 cm de diámetro y 3.0 mm de espesor. (a) La densidad del oro es 19.3 g/cm³. ¿Cuánto debe pesar la moneda si es de oro puro? (b) Si el oro se vende en \$640 por onza troy, ¿cuánto vale el contenido de oro? (1 onza troy = 31.1 g).

- 1.75 Un paquete de papel aluminio contiene 50 ft² de papel, el cual pesa aproximadamente 8.0 oz. El aluminio tiene una densidad de 2.70 g/cm³. ¿Cuál es el espesor aproximado del papel en milímetros?

- 1.76 Un tubo cilíndrico de vidrio de 15.0 cm de largo, sellado por un extremo, se llena con etanol. La masa de etanol necesaria para llenar el tubo es de 11.86 g. La densidad del etanol es de 0.789 g/mL. Calcule el diámetro interno del tubo en centímetros.

- 1.77 Se hace una aleación (mezcla) de oro y otros metales para incrementar su dureza y poder hacer joyería. (a) Considere una joya de oro que pesa 9.85 g y tiene un volumen de 0.675 cm³. La joya sólo contiene oro y plata, los cuales tienen una densidad de 19.3 g/cm³ y 10.5 g/cm³, respectivamente. Si el volumen total de la joya es la suma de los volúmenes del oro y la plata que contiene, calcule el por-

centaje de oro (en masa) en la joya. (b) La cantidad relativa de oro en una aleación generalmente se expresa en unidades de quilates. El oro puro tiene 24 quilates, y el porcentaje de oro en una aleación está dado como un porcentaje de este valor. Por ejemplo, una aleación que es 50% oro tiene 12 quilates. Indique la pureza del oro en la joya en quilates.

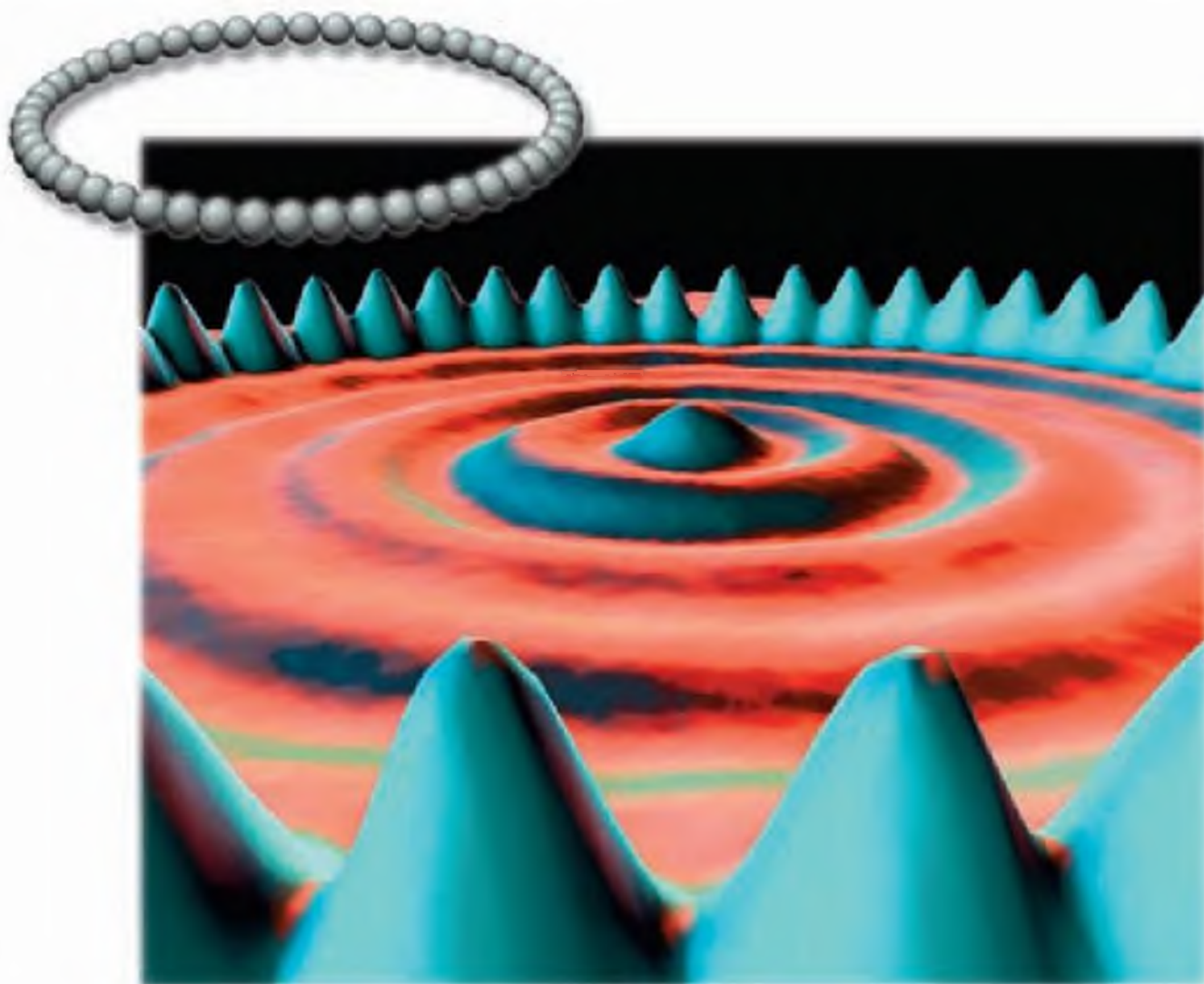
- 1.78 Suponga que recibe una muestra de un líquido homogéneo. ¿Qué haría para determinar si es una disolución o una sustancia pura?
- 1.79 La cromatografía (Figura 1.14) es un método sencillo, pero confiable, para separar una mezcla en sus sustancias constituyentes. Suponga que utiliza la cromatografía para separar una mezcla de dos sustancias. ¿Cómo sabría si logró separarlas? ¿Puede proponer una forma de cuantificar qué tan buena o mala es la separación?
- 1.80 Le han encargado la tarea de separar cierto material granular, con una densidad de 3.62 g/cm^3 , de un material granular indeseable que tiene una densidad de 2.04 g/cm^3 . Usted elige hacerlo agitando la mezcla en un líquido en el que el material más pesado se irá al fondo y el más ligero flotará. Un sólido flotará en cualquier líquido que sea más denso. Por medio de Internet o de un manual de química, encuentre las densidades de las siguientes sustancias: tetracloruro de carbono, hexano, benceno y yoduro de metileno. ¿Cuál de estos líquidos serviría a su propósito, suponiendo que no hay interacción química entre el líquido y los sólidos?
- 1.81 En 2006, el profesor Galen Suppes, de la Universidad de Missouri, Columbia, fue galardonado con el Presidential Green Challenge Award, por su sistema de conversión de glicerina, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, un subproducto de la producción de biodiesel, en propilenglicol, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$. El propilenglicol producido de esta forma será lo suficientemente barato para reemplazar el más tóxico etilenglicol que es el compuesto principal de los anticongelantes para automóviles. (a) Si 50.0 mL de propilenglicol tienen una masa de

51.80 g, ¿cuál es su densidad? (b) Para obtener la misma protección del anticongelante se necesitan 76 g de propilenglicol para reemplazar cada 62 g de etilenglicol. Calcule la masa de propilenglicol necesaria para reemplazar 1.00 gal de etilenglicol. La densidad del etilenglicol es 1.12 g/mL . (c) Calcule, el volumen de propilenglicol en galones, necesario para obtener la misma protección anticongelante que 1.00 galón de etilenglicol.

- 1.82 No siempre resulta sencillo comprender los conceptos exactitud y precisión. Aquí le presentamos dos investigaciones: (a) La masa de un patrón secundario de peso se determina pesándolo en una balanza muy precisa, en condiciones de laboratorio muy controladas. El promedio de 18 mediciones de peso diferentes se toma como el peso del patrón. (b) Se investiga a un grupo de 10,000 hombres entre los 50 y 55 años para definir si existe alguna relación entre la ingesta de calorías y el nivel de colesterol en la sangre. El cuestionario de la encuesta es muy detallado y pregunta a los participantes sobre sus hábitos de alimentación, alcoholismo, tabaquismo, etcétera. Los resultados muestran que, en hombres con estilos de vida similares, hay una posibilidad del 40% de que el nivel de colesterol en la sangre rebase los 230 si la persona consume diariamente más de 40 calorías por gramo de peso corporal, en comparación con aquellos que consumen diariamente menos de 30 calorías por gramo de peso corporal.

Comente y compare estas dos investigaciones en términos de precisión y exactitud de los resultados en cada caso. ¿Cuáles son las diferencias en la naturaleza de las investigaciones que afectan la exactitud y la precisión de los resultados? ¿Qué necesitamos para obtener un alto grado de precisión y exactitud en una investigación dada? En cada una de ellas, ¿qué factores no se controlaron que pudieron afectar su exactitud y precisión? En general, ¿qué pasos podemos tomar para lograr una mayor precisión y exactitud?

ÁTOMOS, MOLÉCULAS Y IONES



CÍRCULO DE ÁTOMOS INDIVIDUALES DE HIERRO sobre una superficie de cobre, visto mediante una técnica conocida como microscopía de escaneo por efecto de túnel (STM, por sus siglas en inglés). La imagen se coloreó de manera artificial para mejorarla. Las formas de los átomos de hierro en la imagen de la STM aparecen distorsionadas, y los átomos de la superficie de cobre no se ven.

A CONTINUACIÓN...

- | | |
|--|--|
| <p>2.1 La teoría atómica de la materia
Comenzamos con una breve explicación sobre la idea de los <i>átomos</i>, las partículas más pequeñas de la materia.</p> <p>2.2 El descubrimiento de la estructura atómica
Veremos algunos de los experimentos clave que llevaron al descubrimiento de los <i>electrones</i> y al <i>modelo nuclear</i> del átomo.</p> <p>2.3 La visión moderna de la estructura atómica
Estudiaremos la teoría moderna de la estructura atómica, incluidas las ideas sobre los <i>números atómicos</i>, <i>números de masa</i> e <i>isótopos</i>.</p> <p>2.4 Pesos atómicos
Presentaremos el concepto de <i>peso atómico</i> y su relación con las masas de átomos individuales.</p> <p>2.5 La tabla periódica
Analizaremos la organización de los elementos en la <i>tabla periódica</i>, en la que éstos aparecen en orden creciente de sus números atómicos y agrupados por sus similitudes químicas.</p> | <p>2.6 Moléculas y compuestos moleculares
Explicaremos cómo se unen los átomos para formar moléculas y cómo se representan sus composiciones mediante <i>fórmulas empíricas</i> y <i>fórmulas moleculares</i>.</p> <p>2.7 Iones y compuestos iónicos
Aprenderemos que los átomos pueden ganar o perder electrones para formar <i>iones</i>. También veremos cómo utilizar la tabla periódica para predecir las cargas de iones y las fórmulas empíricas de <i>compuestos iónicos</i>.</p> <p>2.8 Nomenclatura de compuestos inorgánicos
Consideraremos la forma sistemática en la que se nombra a las sustancias, que se conoce como <i>nomenclatura</i>, y cómo se aplica dicha nomenclatura a los compuestos inorgánicos.</p> <p>2.9 Algunos compuestos orgánicos simples
Presentaremos algunas ideas básicas sobre la <i>química orgánica</i>, la cual es la química del carbono.</p> |
|--|--|

VEA A SU ALREDEDOR. Observe la gran variedad de colores, texturas y otras propiedades de los materiales que lo rodean: los colores de un paisaje, la textura de la tela de sus ropas, la solubilidad del azúcar en una taza de café, la

transparencia de una ventana. Los materiales de nuestro mundo exhiben una variedad sorprendente y aparentemente infinita.

Las propiedades se clasifican de diferentes formas, pero ¿cómo las comprendemos y las explicamos? ¿Qué hace que los diamantes sean transparentes y duros, mientras que la sal de mesa es quebradiza y se disuelve en agua? ¿Por qué el papel se quema y por qué el agua apaga el fuego? La estructura y el comportamiento de los átomos son la clave para entender tanto las propiedades físicas como las propiedades químicas de la materia.

Es sorprendente que la diversidad de las propiedades que vemos a nuestro alrededor provienen de aproximadamente 100 elementos diferentes y, por lo tanto, de alrededor de 100 tipos de átomos químicamente distintos. En cierto sentido, los átomos son como las letras del alfabeto, que se unen en distintas combinaciones para formar una inmensa cantidad de palabras en nuestro idioma. Pero, ¿cómo se combinan los átomos entre sí?, ¿qué reglas rigen las formas en que pueden combinarse?, ¿cómo se relacionan las propiedades de una sustancia con los tipos de átomos que contiene? De hecho, ¿cómo es un átomo?, y ¿qué hace que los átomos de un elemento sean diferentes a los de otro elemento?

La fotografía que inicia el capítulo es la imagen de un círculo de 48 átomos de hierro acomodados sobre una superficie de cobre. El diámetro del círculo es de aproximadamente 1/20,000 del diámetro de un cabello humano. Los átomos son

en verdad entidades muy pequeñas. Esta imagen tan asombrosa revela el poder de los métodos experimentales modernos para identificar átomos individuales, pero no revela las estructuras de los átomos en sí. Por fortuna, podemos utilizar una variedad de técnicas experimentales para investigar al átomo y comprender de manera clara cómo es éste. En este capítulo comenzamos a explorar el fascinante mundo de los átomos que descubrimos mediante tales experimentos. Analizaremos la estructura básica del átomo y explicaremos brevemente la formación de moléculas y iones, para establecer así los fundamentos de una exploración más profunda de la química en capítulos posteriores.

2.1 LA TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA

Los filósofos de la antigüedad especularon sobre la naturaleza del “material” fundamental con el que está formado el mundo. Demócrito (460-370 a.C.) y otros filósofos griegos anteriores a él pensaban que el mundo material debía estar formado de pequeñas partículas indivisibles que llamaron *átomos*, que significa “indivisible o infragmentable”. Más tarde, Platón y Aristóteles propusieron la idea de que no podía haber partículas indivisibles. La perspectiva “atómica” de la materia se desvaneció por muchos siglos, durante los cuales la filosofía aristotélica dominó la cultura occidental.

La idea de los átomos resurgió en Europa durante el siglo XVII, cuando los científicos intentaron explicar las propiedades de los gases. El aire está compuesto por algo invisible y en constante movimiento; por ejemplo, podemos sentir el movimiento del viento contra nosotros. Es natural pensar en partículas diminutas invisibles ocasionando estos efectos conocidos. Isaac Newton (1642-1727), el científico más famoso de su época, apoyó la idea de los átomos. Pero pensar en átomos como partículas invisibles en el aire es muy diferente a pensar en los átomos como los bloques de construcción fundamentales de los elementos.

A medida que los químicos aprendían a medir las cantidades de elementos que reaccionaban entre sí para formar nuevas sustancias, se establecieron los cimientos para una teoría atómica que vinculaba la idea de elementos con la idea de átomos. Esa teoría surgió del trabajo realizado por un maestro de escuela inglés, John Dalton (Figura 2.1 ◀), durante el periodo de 1803 a 1807. La teoría atómica de Dalton incluía los siguientes postulados:



▲ **Figura 2.1 John Dalton (1766-1844).** Dalton fue el hijo de un humilde tejedor inglés. Comenzó a enseñar a la edad de 12 años. Pasó la mayor parte de su vida en Manchester, donde dio clases tanto en la escuela elemental como en la universidad. Su permanente interés por la meteorología lo llevó a estudiar los gases, después química, y finalmente la teoría atómica.

1. Cada elemento está formado por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos.
2. Todos los átomos de un elemento dado son idénticos entre sí, en masa y otras propiedades, pero los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de otros elementos.
3. Los átomos de un elemento no pueden transformarse en átomos de otro elemento mediante reacciones químicas; los átomos no se crean ni se destruyen en reacciones químicas.
4. Los compuestos se forman cuando los átomos de más de un elemento se combinan; un compuesto dado siempre tiene el mismo número relativo y tipo de átomos.

De acuerdo con la teoría atómica de Dalton, los átomos son las partículas más pequeñas de un elemento que conservan la identidad química de éste. ∞ (Sección 1.1) Como vimos en los postulados de la teoría de Dalton, un elemento está formado por sólo un tipo de átomo. En contraste, un compuesto contiene átomos de dos o más elementos.

La teoría de Dalton explica varias leyes sencillas sobre combinación química que se formularon durante esa época. Una de estas leyes fue la *ley de la composición constante*: en un compuesto dado, el número relativo y los tipos de átomos son constantes. ∞ (Sección 1.2) Esta ley es la base del postulado 4 de Dalton. Otra ley química fundamental fue la *ley de la conservación de la masa* (también conocida como *ley de la conservación de la materia*): la masa total de los materiales presentes después de una reacción química es la misma que la masa total presente antes de la reacción. Esta ley es la base del postulado 3. Dalton propuso que los átomos siempre mantienen sus identidades y que los átomos que participan en una reacción química se acomodan para originar nuevas combinaciones químicas.

Una buena teoría debe explicar los hechos conocidos y predecir los nuevos. Dalton utilizó esta teoría para deducir la *ley de las proporciones múltiples*: si dos elementos A y B se combinan para formar más de un compuesto, las masas de B que pueden combinarse con una masa dada de A están en razón de números enteros pequeños. Podemos explicar esta ley si consideramos las sustancias agua y peróxido de hidrógeno, las cuales están compuestas por los elementos hidrógeno y oxígeno. Para formar agua, 8.0 g de oxígeno se combinan con 1.0 g de hidrógeno. Para formar peróxido de hidrógeno, 16.0 g de oxígeno se combinan con 1.0 g de hidrógeno. En otras palabras, la razón de la masa de oxígeno por gramo de hidrógeno en ambos compuestos es 2:1. Si nos basamos en la teoría atómica, podemos concluir que el peróxido de hidrógeno contiene el doble de átomos de oxígeno por cada átomo de hidrógeno de los que contiene el agua.

PIÉNSELO UN POCO

Un compuesto de carbono y oxígeno contiene 1.333 g de oxígeno por gramo de carbono, mientras que un segundo compuesto contiene 2.666 g de oxígeno por gramo de carbono. (a) ¿Qué ley química ilustran estos datos? (b) Si el primer compuesto tiene igual número de átomos de oxígeno y de carbono, ¿qué podemos concluir sobre la composición del segundo compuesto?

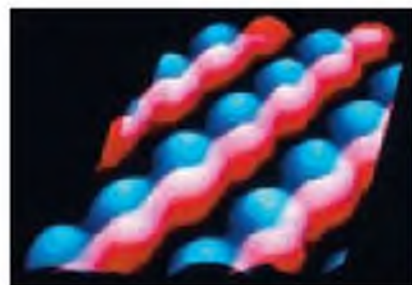
2.2 EL DESCUBRIMIENTO DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Dalton llegó a su conclusión sobre los átomos basándose en observaciones químicas en el mundo macroscópico del laboratorio. Ni él ni quienes le sucedieron durante un siglo después de la publicación de su trabajo contaron con evidencia directa de la existencia de los átomos. Sin embargo, en la actualidad podemos utilizar poderosos instrumentos para medir las propiedades de átomos individuales, e incluso proporcionar imágenes de ellos (Figura 2.2).

Cuando los científicos comenzaron a desarrollar métodos para demostrar con más detalle la naturaleza de la materia, el átomo, que se suponía indivisible, comenzó a dar señales de tener una estructura más compleja: ahora sabemos que los átomos se componen de **partículas subatómicas** aún más pequeñas. Antes de resumir el modelo actual de la estructura atómica, consideraremos brevemente algunos descubrimientos importantes que llevaron a ese modelo. Veremos que el átomo está en parte compuesto por partículas eléctricamente cargadas, algunas con una carga positiva (+) y otras con carga negativa (-). A medida que expliquemos el desarrollo de nuestro modelo actual del átomo, tenga presente una sencilla afirmación sobre el comportamiento de las partículas cargadas: *las partículas con la misma carga se repelen entre sí, mientras que las partículas con cargas diferentes se atraen*.

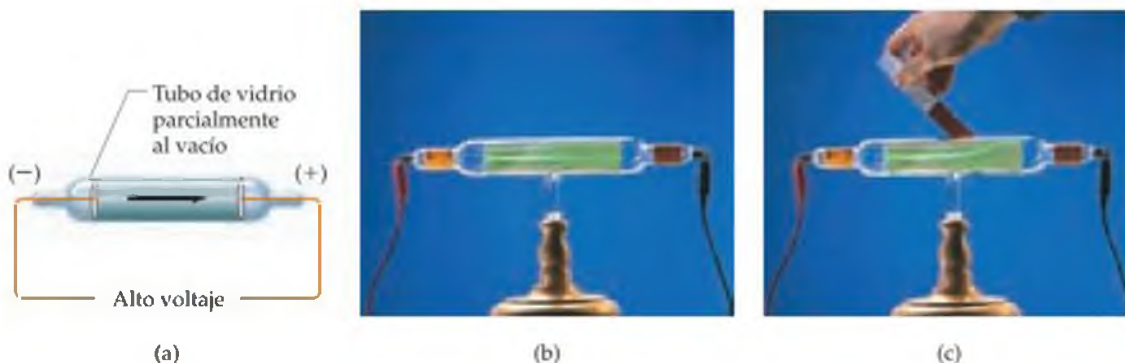
Rayos catódicos y electrones

A mediados del siglo XIX, los científicos comenzaron a estudiar la descarga eléctrica a través de tubos parcialmente al vacío (tubos a los que se les ha extraído casi todo el aire), como los que aparecen en la figura 2.3. Cuando se aplicaba alto voltaje a



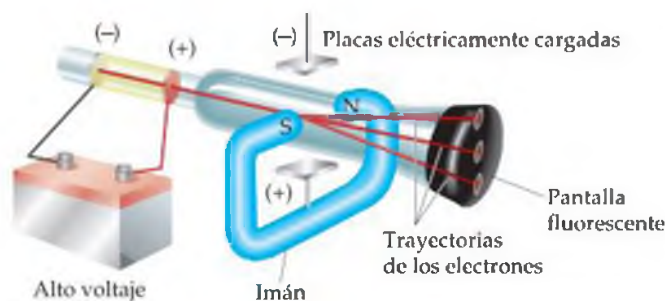
▲ **Figura 2.2** Imagen de la superficie del semiconductor GaAs (galio arsénico). Esta imagen se obtuvo mediante una técnica llamada microscopía de escaneo por efecto de túnel. Por medio de la computadora se añadió color a la imagen para diferenciar los átomos de galio (esferas azules) de los átomos de arsénico (esferas rojas).

▼ **Figura 2.3** Tubo de rayos catódicos. (a) En un tubo de rayos catódicos, los electrones se mueven del electrodo negativo (cátodo) hacia el electrodo positivo (ánodo). (b) Fotografía de un tubo de rayos catódicos que contiene una pantalla fluorescente para mostrar la trayectoria de los rayos catódicos. (c) La trayectoria de los rayos catódicos se desvía por la presencia de un imán.



► **Figura 2.4** **Tubo de rayos catódicos con campos magnéticos y eléctricos perpendiculares.**

Los rayos catódicos (electrones) se originan en la placa negativa de la izquierda y se aceleran hacia la placa positiva de la derecha, la cual tiene un agujero en el centro. Un delgado haz de electrones pasa a través del agujero y después es desviado por los campos magnético y eléctrico. Las tres trayectorias resultan de diferentes intensidades de los campos magnético y eléctrico. La relación carga-masa del electrón puede determinarse midiendo los efectos que los campos magnético y eléctrico ejercen sobre la dirección del haz.



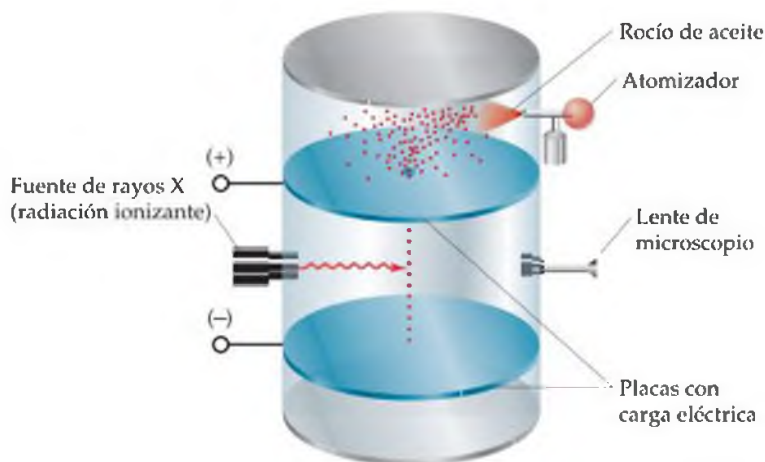
los electrodos del tubo, se producía radiación. Esta radiación, conocida como **rayos catódicos**, se originaba en el electrodo negativo, o cátodo. Aunque los rayos en sí no podían verse, su movimiento se detectaba porque los rayos ocasionan que ciertos materiales, incluido el vidrio, se vean *fluorescentes*, o que se iluminen.

Los científicos tenían puntos de vista diversos con respecto a la naturaleza de los rayos catódicos. Al principio no estaba claro si los rayos eran flujos invisibles de partículas, o una nueva forma de radiación. Los experimentos mostraron que los rayos catódicos eran desviados por campos eléctricos o magnéticos de manera consistente como un flujo de carga eléctrica negativa [Figura 2.3(c)]. El científico británico J. J. Thomson observó muchas propiedades de los rayos catódicos, incluyendo el hecho de que la naturaleza de los rayos catódicos es la misma independientemente de la identidad del material del cátodo. En un artículo publicado en 1897, Thomson resumió sus observaciones y concluyó que los rayos catódicos son un haz de partículas con carga negativa. El artículo de Thomson se acepta en general como el “descubrimiento” de lo que después se conoció como el *electrón*.

Thomson construyó un tubo de rayos catódicos que en un extremo contenía una pantalla fluorescente, como muestra la figura 2.4▲, con el que pudo medir cuantitativamente los efectos de los campos eléctricos y magnéticos sobre el delgado haz de electrones que pasaban a través de un agujero en el electrodo cargado positivamente. Estas mediciones hicieron posible calcular un valor de 1.76×10^8 coulombs por gramo, para la relación de la carga eléctrica del electrón con respecto a su masa.*

Al conocerse la relación carga-masa del electrón, medir la carga o la masa de un electrón produciría el valor de la otra cantidad. En 1909, Robert Millikan (1868-1953) de la Universidad de Chicago logró medir la carga de un electrón realizando un experimento (conocido como “experimento de la gota de aceite de Millikan”), el cual se describe en la figura 2.5▼. Después calculó la masa del electrón utilizando

► **Figura 2.5** **Experimento de la gota de aceite de Millikan.** Representación del aparato que Millikan utilizó para medir la carga del electrón. Entre dos placas con carga eléctrica, Millikan dejó caer pequeñas gotas de aceite que habían capturado electrones adicionales. Millikan vigiló las gotitas midiendo cómo el voltaje sobre las placas afectaba su velocidad de caída. A partir de estos datos calculó las cargas de las gotas. Su experimento mostró que las cargas siempre eran múltiplos enteros de 1.602×10^{-19} C, lo cual dedujo era la carga de un solo electrón.



*El coulomb (C) es la unidad SI para la carga eléctrica.

su valor experimental para la carga, $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, y la relación carga-masa de Thomson, $1.76 \times 10^8 \text{ C/g}$:

$$\text{Masa del electrón} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}}{1.76 \times 10^8 \text{ C/g}} = 9.10 \times 10^{-28} \text{ g}$$

Este resultado coincide con el valor actualmente aceptado para la masa del electrón, $9.10938 \times 10^{-28} \text{ g}$. Esta masa es aproximadamente 2000 veces más pequeña que la del hidrógeno, el átomo más ligero.

Radiactividad

En 1896, el científico francés Henri Becquerel (1852-1908) se encontraba estudiando un compuesto de uranio cuando descubrió que de manera espontánea emitía radiación de alta energía. Esta emisión espontánea de radiación se conoce como **radiactividad**. A sugerencia de Becquerel Marie Curie (Figura 2.6▶) y su esposo, Pierre, comenzaron a realizar experimentos para aislar los componentes radiactivos del compuesto.

Estudios posteriores sobre la naturaleza de la radiactividad, principalmente los del científico británico Ernest Rutherford (Figura 2.7▶), revelaron tres tipos de radiación: alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Cada tipo difiere en su respuesta a un campo eléctrico, como muestra la figura 2.8▼. Las trayectorias de las radiaciones α y β son desviadas por la acción del campo eléctrico, aunque en direcciones opuestas; la radiación γ no se ve afectada.

Rutherford demostró que tanto los rayos α como los β consisten en partículas de rápido movimiento, a las que se les dio el nombre de partículas α y β . De hecho, las partículas β son electrones de alta velocidad y pueden ser considerados el equivalente radiactivo de los rayos catódicos; son atraídos hacia una placa con carga positiva. Las partículas α tienen una carga positiva y son atraídas hacia una placa negativa. En unidades de carga del electrón, las partículas β tienen una carga de $1-$, y las partículas α una carga de $2+$. Cada partícula α tiene una masa de aproximadamente 7400 veces la de un electrón. La radiación gamma es una radiación de alta energía parecida a los rayos X; no consiste en partículas y no tiene carga. En el capítulo 21 explicaremos con más detalle el tema de la radiactividad.

El átomo nuclear

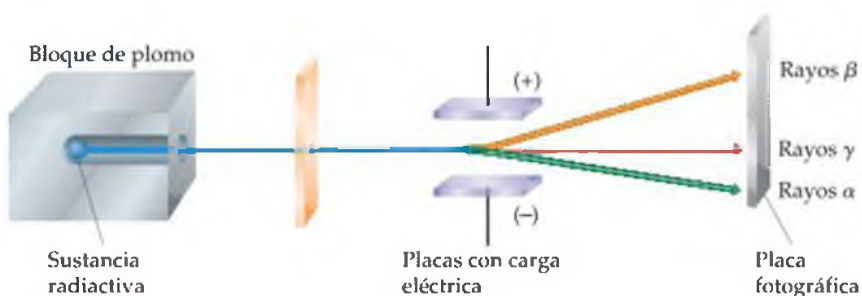
Con la creciente evidencia de que el átomo está compuesto por partículas aún más pequeñas, se dio más importancia a cómo se relacionaban dichas partículas. A principios del siglo XX, Thomson concluyó que debido a que los electrones sólo contribuyen con una fracción muy pequeña a la masa de un átomo, probablemente serían responsables de una fracción igualmente pequeña del tamaño del átomo. Propuso que el átomo consistía en una esfera uniforme positiva de materia en la



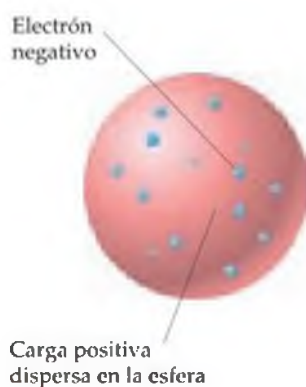
▲ **Figura 2.6 Marie Skłodowska Curie (1867-1934).** Cuando M. Curie presentó su tesis doctoral, ésta fue descrita como la mayor contribución individual de cualquier tesis doctoral en la historia de la ciencia. Entre otras cosas, Curie descubrió dos nuevos elementos, el polonio y el radio. En 1903 Henri Becquerel, M. Curie y su esposo, Pierre, fueron galardonados con el Premio Nobel de Física. En 1911, M. Curie ganó un segundo Premio Nobel, esta vez en química.



▲ **Figura 2.7 Ernest Rutherford (1871-1937).** Rutherford, a quien Einstein llamó el “segundo Newton”, nació y se educó en Nueva Zelanda. En 1895 fue el primer estudiante extranjero a quien se le otorgó una posición en el Cavendish Laboratory de la Cambridge University de Inglaterra, en donde trabajó con J. J. Thomson. En 1898 se unió al cuerpo docente de la McGill University de Montreal. Mientras estuvo en McGill, Rutherford hizo su investigación sobre la radiactividad, la que lo llevó a ser galardonado con el Premio Nobel de Química en 1908. En 1907, Rutherford regresó a Inglaterra para unirse al cuerpo docente de la Manchester University, donde en 1910 realizó su famoso experimento de dispersión de partículas α , el cual lo llevó al modelo nuclear del átomo. En 1992 su país natal, Nueva Zelanda, honró a Rutherford imprimiendo su imagen, junto con su medalla del Premio Nobel, en los billetes de 100 dólares.



▲ **Figura 2.8 Comportamiento de los rayos alfa (α), beta (β) y gamma (γ) en un campo eléctrico.** Los rayos α consisten en partículas con carga positiva, por lo que son atraídas por la placa con carga negativa. Los rayos β consisten en partículas con carga negativa, por lo que son atraídas por la placa con carga positiva. Los rayos γ , que no tienen carga, no se ven afectados por el campo eléctrico.



▲ **Figura 2.9 Modelo del átomo de J.J. Thomson, llamado "pudín con pasas".** Thomson ilustró los pequeños electrones incrustados en un átomo, como si fueran pasas en un pudín, o semillas en una sandía. Ernest Rutherford demostró que este modelo era erróneo.

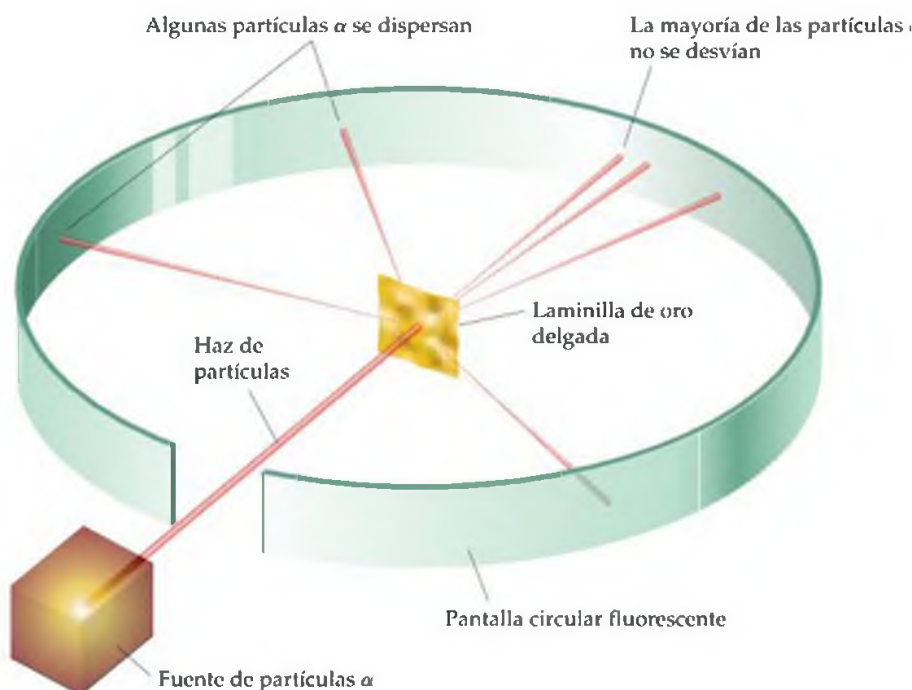
que los electrones estaban incrustados, como muestra la figura 2.9 ◀. Este modelo, también conocido como "pudín con pasas", por el tradicional postre inglés, tuvo una aceptación muy breve.

En 1910, Rutherford y sus colaboradores realizaron un experimento que refutó el modelo de Thomson. Rutherford estudiaba los ángulos con los que las partículas α se desviaban, o *dispersaban*, a medida que pasaban a través de una delgada laminilla de oro que tiene algunos miles de átomos de espesor (Figura 2.10 ▼). Rutherford y sus colaboradores descubrieron que casi todas las partículas α pasaron directamente a través de la laminilla sin desviación. Algunas partículas se desviaron aproximadamente 1 grado, lo que era consistente con el modelo del pudín con pasas de Thomson. Para estar seguros por completo, Rutherford sugirió que Ernest Marsden, un estudiante universitario que trabajaba en el laboratorio, buscara evidencia de dispersión en ángulos mayores. Para sorpresa de todos, se observó cierta dispersión en ángulos grandes. Algunas partículas incluso se dispersaron hacia atrás siguiendo la dirección de donde habían salido. La explicación de estos resultados no fue obvia de inmediato, pero resultaron claramente inconsistentes con el modelo del pudín con pasas de Thomson.

Para 1911, Rutherford pudo explicar estas observaciones. Postuló que casi toda la masa de cada átomo de oro de su laminilla y toda su carga positiva residían en una región muy pequeña y extremadamente densa, a la que llamó **núcleo**. Después postuló que casi todo el volumen de un átomo es un espacio vacío en el que los electrones se mueven alrededor del núcleo. En el experimento de dispersión de partículas α , la mayoría de las partículas pasaron directamente a través de la laminilla, debido a que no encontraron el diminuto núcleo de algún átomo de oro; tan sólo pasaron a través del espacio vacío que forma la mayor parte de todos los átomos de la laminilla. Sin embargo, de vez en cuando una partícula α se acercó a un núcleo de oro. La repulsión entre el núcleo de oro altamente cargado y la partícula α fue tan fuerte para desviar la partícula α menos masiva, como muestra la figura 2.11 ►.

Experimentos posteriores condujeron al descubrimiento de partículas positivas (*protones*) y partículas neutras (*neutrones*) en el núcleo. Los protones fueron descubiertos en 1919 por Rutherford. En 1932, el científico británico James Chadwick (1891-1972) descubrió los neutrones. En la sección 2.3 analizaremos con más detalle estas partículas.

► **Figura 2.10 Experimento de Rutherford sobre la dispersión de partículas α .** Las líneas rojas representan las trayectorias de las partículas α . Cuando los haces entrantes chocan contra la laminilla de oro, la mayoría de las partículas pasan directamente a través de ella, pero algunas se dispersan.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué le ocurre a la mayoría de las partículas α que chocan contra la laminilla de oro del experimento de Rutherford?, ¿por qué se comportan de esa manera?

2.3 LA VISIÓN MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Desde la época de Rutherford, los físicos han aprendido mucho sobre la composición detallada del núcleo atómico. En el curso de estos descubrimientos, la lista de partículas que forman el núcleo ha crecido mucho y continúa haciéndolo. Sin embargo, como químicos podemos adoptar una visión sencilla del átomo, ya que sólo tres partículas subatómicas, el **protón**, el **neutrón** y el **electrón** se relacionan con el comportamiento químico.

La carga de un electrón es -1.602×10^{-19} C, y la de un protón es de $+1.602 \times 10^{-19}$ C. La cantidad 1.602×10^{-19} C se conoce como **carga electrónica**. Por conveniencia, las cargas de las partículas atómicas y subatómicas se expresan en general como múltiplos de esta carga, en lugar de en coulombs. De este modo, la carga del electrón es $1-$, y la del protón es $1+$. Los neutrones no tienen carga y, por lo tanto, son eléctricamente neutros (de ahí su nombre). *Todo átomo tiene igual número de electrones y protones, por lo que los átomos no tienen carga eléctrica neta.*

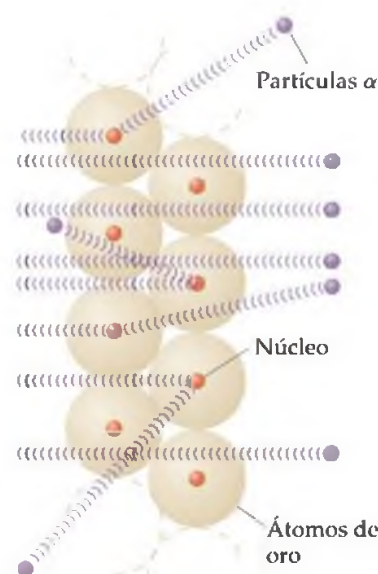
Los protones y neutrones residen juntos en el núcleo del átomo, el cual, como propuso Rutherford, es extremadamente pequeño. La inmensa mayoría del volumen de un átomo es el espacio en el que residen los electrones. Los electrones son atraídos por los protones del núcleo a través de la fuerza electrostática que existe entre las partículas de cargas eléctricas opuestas. En capítulos posteriores veremos que la magnitud de las fuerzas de atracción entre los electrones y el núcleo puede utilizarse para explicar muchas de las diferencias entre elementos distintos.

PIÉNSELO UN POCO

(a) Si un átomo tiene 15 protones, ¿cuántos electrones tiene? (b) ¿En qué parte del átomo residen los protones?

Los átomos tienen masas en extremado pequeñas. Por ejemplo, la masa del átomo más pesado que se conoce es de aproximadamente 4×10^{-22} g. Debido a que sería difícil expresar tan pequeñas cantidades en gramos, en su lugar utilizamos la unidad de masa atómica, o uma.* Una uma equivale a 1.66054×10^{-24} g. Las masas del protón y el neutrón son casi iguales, y ambas son mucho más grandes que la del electrón: un protón tiene una masa de 1.0073 uma, un neutrón de 1.0087 uma, y un electrón de 5.486×10^{-4} uma. Debido a que se necesitarían 1836 electrones para igualar la masa de 1 protón, el núcleo contiene la mayor parte de la masa de un átomo. La tabla 2.1 $\blacktriangledown$ resume las cargas y las masas de las partículas subatómicas. En la sección 2.4 hablaremos acerca de las masas atómicas.

Los átomos también son extremadamente pequeños. La mayoría de los átomos tienen diámetros entre 1×10^{-10} m y 5×10^{-10} m, o 100-500 pm. Una unidad conveniente, aunque no del SI, utilizada para expresar dimensiones atómicas es el



▲ Figura 2.11 Modelo de Rutherford que explica la dispersión de las partículas α . La laminilla de oro tiene unos cuantos miles de átomos de espesor. Debido a que la mayor parte del volumen de cada átomo es espacio vacío, la mayoría de las partículas α pasan a través de la laminilla sin desviarse. Sin embargo, cuando una partícula α pasa muy cerca de un núcleo de oro, es repelida, lo que ocasiona que su trayectoria se altere.

TABLA 2.1 ■ Comparación del protón, neutrón y electrón

Partícula	Carga	Masa (uma)
Protón	Positiva (1+)	1.0073
Neutrón	Ninguna (neutral)	1.0087
Electrón	Negativa (1-)	5.486×10^{-4}

*La abreviatura SI para la unidad de masa atómica es u. Nosotros utilizaremos la abreviatura más común uma.

angstrom (Å). Un angstrom equivale a 10^{-10} m. Así, los átomos tienen diámetros de aproximadamente 1-5 Å. Por ejemplo, el diámetro del átomo de cloro es de 200 pm, o 2.0 Å. Tanto los picómetros como los angstroms se utilizan comúnmente para expresar las dimensiones de los átomos y moléculas.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.1 El tamaño de un átomo

El diámetro de una moneda es 19 mm; en comparación, el diámetro de un átomo de plata es de sólo 2.88 Å. ¿Cuántos átomos de plata podríamos acomodar uno al lado del otro, en una línea recta a lo largo del diámetro de la moneda?

SOLUCIÓN

La incógnita es el número de átomos de plata (Ag). Utilizaremos la relación 1 átomo de Ag = 2.88 Å como el factor de conversión que relaciona el número de átomos y la distancia. Así, podemos comenzar con el diámetro de la moneda, convirtiendo primero esta distancia a angstroms y después utilizando el diámetro de un átomo de Ag para convertir la distancia al número de átomos de Ag:

$$\text{átomos de Ag} = (19 \text{ mm}) \left(\frac{10^{-3} \text{ m}}{1 \text{ mm}} \right) \left(\frac{1 \text{ Å}}{10^{-10} \text{ m}} \right) \left(\frac{1 \text{ átomo de Ag}}{2.88 \text{ Å}} \right) = 6.6 \times 10^7 \text{ átomos de Ag}$$

Es decir, 66 millones de átomos de plata podrían situarse, uno al lado de otro a lo largo de una moneda!

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

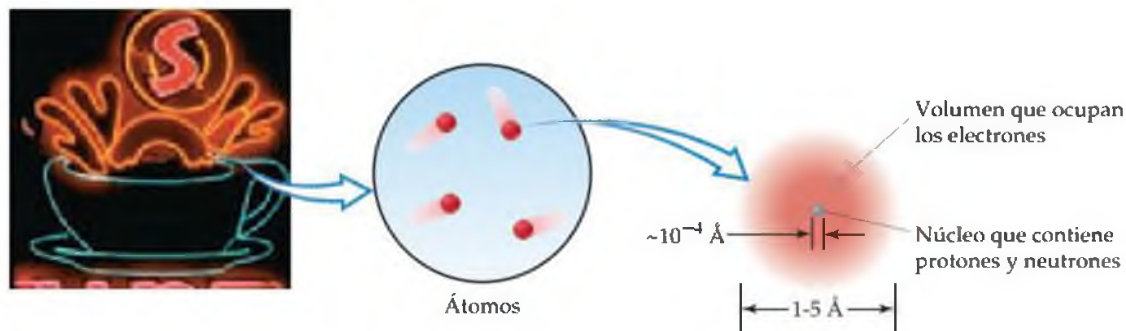
El diámetro de un átomo de carbono es de 1.54 Å. (a) Expresa el diámetro en picómetros. (b) ¿Cuántos átomos de carbono podrían alinearse uno al lado del otro, en línea recta, a través del ancho de un lápiz que tiene un espesor de 0.20 mm?

Respuestas: (a) 154 pm, (b) 1.3×10^6 átomos de C.

Los diámetros de los núcleos atómicos son de aproximadamente 10^{-4} Å, sólo una pequeña fracción del diámetro del átomo como un todo. Podemos apreciar los tamaños relativos del átomo y su núcleo si imaginamos que, si el átomo de hidrógeno fuera tan grande como un estadio de fútbol, el núcleo tendría el tamaño de una pequeña canica. Debido a que el diminuto núcleo contiene la mayor parte de la masa del átomo en tan pequeño volumen, tiene una densidad asombrosa, del orden de 10^{13} - 10^{14} g/cm³. Una caja de cerillos llena de un material de tal densidad pesaría más de 2,500 millones de toneladas! Los astrofísicos han sugerido que el interior de una estrella colapsada podría aproximarse a esta densidad.

Una ilustración del átomo que incorpora las características que acabamos de explicar aparece en la figura 2.12 ▼. Los electrones, quienes ocupan casi todo el volumen del átomo, tienen la función más importante en las reacciones químicas. La importancia de representar la región que contiene a los electrones como una nube difusa será más clara en capítulos posteriores cuando consideremos las energías y los arreglos espaciales de los electrones.

▼ **Figura 2.12 La estructura del átomo.** El gas neón está compuesto por átomos. El núcleo, el cual contiene protones y neutrones, es donde se ubica prácticamente toda la masa del átomo. El resto del átomo es el espacio en el que residen los electrones, ligeros y con carga negativa.



Números atómicos, números de masa e isótopos

¿Qué hace que un átomo de un elemento sea diferente del átomo de otro elemento? Por ejemplo, ¿en qué difiere un átomo de carbono de uno de oxígeno? La gran diferencia radica en sus composiciones subatómicas. Los átomos de cada elemento tienen un número característico de protones. De hecho, el número de protones en el

Un panorama detallado

FUERZAS BÁSICAS

En la naturaleza existen cuatro fuerzas básicas conocidas: (1) la gravitacional, (2) la electromagnética, (3) la nuclear fuerte y (4) la nuclear débil. Las *fuerzas gravitacionales* son fuerzas atractivas que actúan entre todos los objetos en proporción a sus masas. Las fuerzas gravitacionales entre los átomos o entre partículas subatómicas son tan pequeñas que no tienen importancia química.

Las *fuerzas electromagnéticas* son fuerzas atractivas o repulsivas que actúan entre objetos eléctrica o magnéticamente cargados. Las fuerzas eléctrica y magnética están íntimamente relacionadas. Las fuerzas eléctricas son muy importantes para comprender el comportamiento químico de los átomos. La magnitud de la fuerza eléctrica entre dos partículas cargadas está dada por la *ley de Coulomb*: $F = kQ_1Q_2/d^2$, donde Q_1 y Q_2 son las magnitudes de las cargas de las dos partículas, d es la distancia entre sus centros, y k es una constante determinada por las unidades de Q y d .

Un valor negativo en la fuerza indica atracción, mientras que un valor positivo indica repulsión.

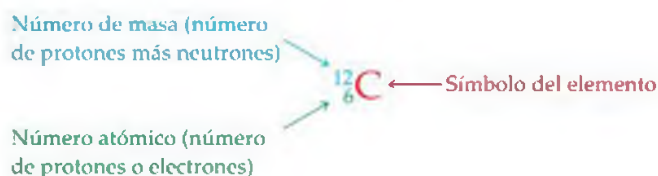
Todos los núcleos, excepto los de los átomos de hidrógeno, contienen dos o más protones. Debido a que cargas similares se repelen, la repulsión eléctrica ocasionaría que los protones se separaran si una fuerza más atractiva, llamada *fuerza nuclear fuerte*, no los mantuviera juntos. Esta fuerza actúa entre partículas subatómicas, como en el núcleo. A esta distancia, la fuerza nuclear fuerte es más poderosa que la fuerza eléctrica y mantiene unido al núcleo.

La *fuerza nuclear débil* es menos poderosa que la fuerza eléctrica, pero más poderosa que la fuerza gravitacional. Sabemos de su existencia sólo porque se muestra a sí misma en ciertos tipos de radiactividad.

Ejercicios relacionados: 2.83(b) y 2.89.

núcleo de un átomo de cualquier elemento se conoce como el **número atómico** de éste. Ya que un átomo no tiene carga eléctrica neta, el número de electrones que contiene debe ser igual al número de protones. Por ejemplo, todos los átomos de carbono tienen seis protones y seis electrones, mientras que todos los átomos de oxígeno tienen ocho protones y ocho electrones. Por lo tanto, el número atómico del carbono es 6, mientras que el número atómico del oxígeno es 8. El número atómico de cada elemento aparece con su nombre y su símbolo en el interior de la portada de este libro.

Los átomos de un elemento dado pueden diferir en el número de neutrones que contienen y, como consecuencia, en su masa. Por ejemplo, la mayoría de los átomos de carbono tienen seis neutrones, aunque algunos tienen más y otros menos. El símbolo $^{12}_6\text{C}$ (se lee como “carbono doce”, carbono-12) representa el átomo de carbono que contiene seis protones y seis neutrones. El número atómico está representado por el subíndice y el superíndice, conocido como **número de masa**, es el número total de protones y neutrones en el átomo:



Debido a que todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número atómico, el subíndice es redundante y con frecuencia se omite. Por lo tanto, el símbolo del carbono-12 puede representarse simplemente como ^{12}C . Como un ejemplo más de esta notación, los átomos que contienen seis protones y ocho neutrones tienen un número de masa de 14 y se representan como $^{14}_6\text{C}$ o ^{14}C y se conocen como carbono-14.

Los átomos con números atómicos idénticos, pero con números de masa diferentes (es decir, igual número de protones pero diferente número de neutrones) se conocen como **isótopos**. La tabla 2.2 ▼ presenta varios isótopos del carbono.

TABLA 2.2 ■ Algunos isótopos del carbono*

Símbolo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones
^{11}C	6	6	5
^{12}C	6	6	6
^{13}C	6	6	7
^{14}C	6	6	8

*Casi el 99% del carbono encontrado en la naturaleza es el ^{12}C .

En general utilizaremos la notación que incluye superíndices sólo cuando hagamos referencia a algún isótopo particular de un elemento.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.2 | Cómo determinar el número de partículas subatómicas en los átomos

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en (a) un átomo de ^{197}Au ; (b) en un átomo de estroncio-90?

SOLUCIÓN

(a) El superíndice 197 es el número de masa, la suma del número de protones más el número de neutrones. De acuerdo con la lista de elementos que aparece en la parte interior de la portada, el oro tiene un número atómico de 79. Como consecuencia, un átomo de ^{197}Au tiene 79 protones, 79 electrones y $197 - 79 = 118$ neutrones. (b) El número atómico del estroncio (listado en el interior de la portada) es 38. Por lo tanto, todos los átomos de este elemento tienen 38 protones y 38 electrones. El isótopo estroncio-90 tiene $90 - 38 = 52$ neutrones.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en (a) un átomo de ^{138}Ba ; (b) un átomo de fósforo-31?

Respuestas: (a) 56 protones, 56 electrones y 82 neutrones; (b) 15 protones, 15 electrones y 16 neutrones.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.3 | Cómo escribir símbolos para los átomos

El magnesio tiene tres isótopos, con números de masa 24, 25 y 26. (a) Escriba el símbolo químico completo (superíndice y subíndice) de cada uno de ellos. (b) ¿Cuántos neutrones hay en un átomo de cada isótopo?

SOLUCIÓN

(a) El magnesio tiene un número atómico de 12, por lo que todos los átomos de magnesio contienen 12 protones y 12 electrones. Por lo tanto, los tres isótopos se representan como $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{25}_{12}\text{Mg}$ y $^{26}_{12}\text{Mg}$. (b) El número de neutrones en cada isótopo es el número de masa menos el número de protones. Por lo tanto, los números de neutrones en un átomo de cada isótopo son 12, 13 y 14, respectivamente.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el símbolo químico completo para el átomo que contiene 82 protones, 82 electrones y 126 neutrones.

Respuesta: $^{208}_{82}\text{Pb}$.

2.4 PESOS ATÓMICOS

Los átomos son partículas pequeñas de materia, por lo que tienen masa. En esta sección explicaremos la escala de masa utilizada para los átomos y presentaremos el concepto de *pesos atómicos*. En la sección 3.3 ampliaremos estos conceptos para mostrar cómo las masas atómicas se utilizan para determinar las masas de compuestos y *pesos moleculares*.

La escala de masa atómica

Aunque los científicos del siglo XIX nada sabían acerca de las partículas subatómicas, estaban conscientes de que los átomos de diferentes elementos tenían masas diferentes. Por ejemplo, encontraron que cada 100.0 g de agua contenía 11.1 g de hidrógeno y 88.9 g de oxígeno. Por lo tanto, el agua contiene $88.9/11.1 = 8$ veces tanto oxígeno en masa, como hidrógeno. Una vez que los científicos comprendieron que el agua contiene dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno, concluyeron que un átomo de oxígeno debe tener $2 \times 8 = 16$ veces tanta masa que un átomo de hidrógeno. Al hidrógeno, el átomo más ligero, se le asignó de manera arbitraria una masa relativa de 1 (sin unidades). Las masas atómicas de otros elementos primero se determinaron en relación con este valor. Por lo tanto, al oxígeno se le asignó una masa atómica de 16.

En la actualidad podemos determinar las masas de átomos individuales con un alto grado de exactitud. Por ejemplo, sabemos que el átomo de ^1H tiene una masa de 1.6735×10^{-24} g, y el átomo de ^{16}O tiene una masa de 2.6560×10^{-23} g. Como vimos en la sección 2.3, es conveniente utilizar la *unidad de masa atómica* (uma) cuando manejamos estas masas extremadamente pequeñas:

$$1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g y } 1 \text{ g} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ uma}$$

Hoy en día la unidad de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma a un átomo del isótopo de carbono ^{12}C . En estas unidades, un átomo de ^1H tiene una masa de 1.0078 uma, y un átomo de ^{16}O tiene una masa de 15.9949 uma.

Masas atómicas promedio

La mayoría de los elementos se encuentran en la naturaleza como mezclas de isótopos. Podemos determinar la *masa atómica promedio* de un elemento utilizando las masas de sus varios isótopos y su abundancia relativa. Por ejemplo, el carbono presente en la naturaleza está compuesto por 98.93% de ^{12}C y 1.07% de ^{13}C . Las masas de estos isótopos son 12 uma (exactamente) y 13.00335 uma, respectivamente. Calculamos la masa atómica promedio del carbono a partir de la abundancia fraccionaria de cada isótopo y la masa de dicho isótopo:

$$(0.9893)(12 \text{ uma}) + (0.0107)(13.00335 \text{ uma}) = 12.01 \text{ uma}$$

La masa atómica promedio de cada elemento (expresada en unidades de masa atómica) también se conoce como su **peso atómico**. Aunque el término *masa atómica promedio* es más adecuado, el término *peso atómico* es más común. Los pesos atómicos de los elementos aparecen tanto en la tabla periódica como en la tabla de elementos del interior de la portada de este libro.

PIÉNSELO UN POCO

Un átomo de cromo tiene una masa de 52.94 uma, mientras que el peso atómico del cromo es de 51.99 uma. Explique la diferencia entre las dos masas.

EJERCICIO RESUELTO 2.4 Cálculo del peso atómico de un elemento a partir de su abundancia isotópica

El cloro que se encuentra en la naturaleza contiene 75.78% de ^{35}Cl , el cual tiene una masa atómica de 34.969 uma, y 24.22% de ^{37}Cl , el cual tiene una masa atómica de 36.966 uma. Calcule la masa atómica promedio (es decir, el peso atómico) del cloro.

SOLUCIÓN

Podemos calcular la masa atómica promedio si multiplicamos la abundancia de cada isótopo por su masa atómica y luego sumamos estos productos. Debido a que $75.78\% = 0.7578$ y $24.22\% = 0.2422$, tenemos

$$\begin{aligned} \text{Masa atómica promedio} &= (0.7578)(34.969 \text{ uma}) + (0.2422)(36.966 \text{ uma}) \\ &= 26.50 \text{ uma} + 8.953 \text{ uma} \\ &= 35.45 \text{ uma} \end{aligned}$$

Esta respuesta tiene sentido: la masa atómica promedio del Cl se encuentra entre las masas de los dos isótopos y está más cerca del valor del ^{35}Cl , el cual es el isótopo más abundante.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

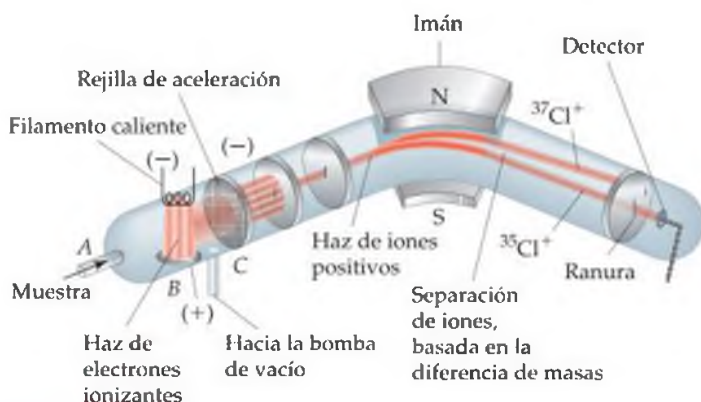
En la naturaleza existen tres isótopos de silicio: ^{28}Si (92.23%), que tiene una masa atómica de 27.97693 uma; ^{29}Si (4.68%), que tiene una masa atómica de 28.97649 uma, y ^{30}Si (3.09%), que tiene una masa atómica de 29.97377 uma. Calcule el peso atómico del silicio.

Respuesta: 28.09 uma.

Un panorama detallado

EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS

El medio más directo y exacto para determinar pesos atómicos y moleculares lo proporciona el **espectrómetro de masas** (Figura 2.13 ▼). Una muestra gaseosa se introduce por A y es bombardeada por un flujo de electrones de alta energía en B. Las colisiones entre los electrones y los átomos o moléculas del gas producen partículas cargadas positivamente, en su mayoría con una carga $1+$. Estas partículas cargadas son aceleradas hacia una rejilla de alambre cargada negativamente (C). Después de que las partículas pasan a través de la rejilla, se encuentran con dos ranuras que sólo permiten el paso de un delgado haz de partículas. Luego, este haz pasa entre los polos de un imán, el cual desvía las partículas en una trayectoria curva, parecida a la de los electrones cuando son desviados por un campo magnético (Figura 2.4). Para partículas con la misma carga, la magnitud de la desviación depende de la masa; la partícula más masiva presenta menos desviación. Por lo tanto, las partículas son separadas de acuerdo con sus masas. Al cambiar la fuerza del campo magnético o el voltaje de aceleración en la rejilla cargada negativamente, se pueden seleccionar partículas cargadas con masas diferentes para que entren al detector que se encuentra al final del instrumento.

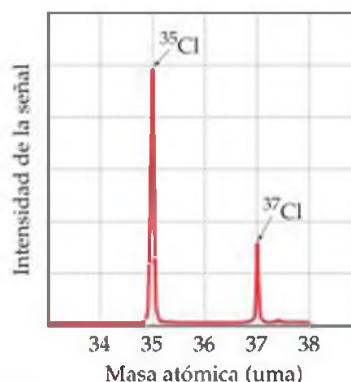


▲ **Figura 2.13 Espectrómetro de masas.** Los átomos de Cl se introducen por el lado izquierdo del espectrómetro y se ionizan para formar iones Cl^+ , los cuales después se dirigen a través de un campo magnético. Las trayectorias de los iones de los dos isótopos de Cl se desvían cuando pasan a través del campo magnético. Según el esquema, el espectrómetro está calibrado para detectar iones $^{35}\text{Cl}^+$. Los iones $^{37}\text{Cl}^+$ más pesados no se desvían lo suficiente para llegar al detector.

A la gráfica de la intensidad de la señal del detector en función de la masa atómica de la partícula se le llama **espectro de masas**. El espectro de masas de los átomos de cloro, que aparece en la figura 2.14 ▼, revela la presencia de dos isótopos. El análisis de un espectro de masas proporciona tanto las masas de las partículas cargadas que llegaron al detector como sus abundancias relativas. Las abundancias se obtienen de las intensidades de la señal. El hecho de conocer la masa atómica y la abundancia de cada isótopo nos permite calcular el peso atómico de un elemento, como vimos en el Ejercicio resuelto 2.4.

En la actualidad, son muy utilizados los espectrómetros de masas para identificar compuestos químicos y analizar mezclas de sustancias. Cualquier molécula que pierde electrones se separa y forma un arreglo de fragmentos cargados positivamente. El espectrómetro de masas mide las masas de estos fragmentos y produce una “huella digital” química de la molécula, la cual proporciona pistas sobre cómo estaban conectados los átomos en la molécula original. Por lo tanto, un químico podría utilizar esta técnica para determinar la estructura molecular de un compuesto recientemente sintetizado, o para identificar un contaminante en el ambiente.

Ejercicios relacionados: 2.33, 2.34, 2.35(b), 2.36, 2.93 y 2.94.



▲ **Figura 2.14 Espectro de masas del cloro atómico.** La abundancia fraccionaria de los isótopos ^{35}Cl y ^{37}Cl del cloro es señalada por las intensidades de la señal relativa de los haces que llegan al detector del espectrómetro de masas.

2.5 LA TABLA PERIÓDICA

La teoría atómica de Dalton generó las condiciones propicias para un enorme crecimiento en la experimentación química a principios del siglo XIX. A medida que el conjunto de observaciones químicas crecía, y la lista de elementos conocidos aumentaba, se intentaba descubrir patrones regulares del comportamiento químico. En 1869, estos esfuerzos culminaron en el desarrollo de la tabla periódica. En capítulos posteriores hablaremos mucho de la tabla periódica, pero es muy importante y útil que la conozca desde ahora. Aprenderá con rapidez que la tabla periódica es la herramienta más importante que utilizan los químicos para organizar y recordar hechos químicos.

Muchos elementos presentan similitudes muy marcadas entre sí. Por ejemplo, los elementos litio (Li), sodio (Na) y potasio (K) son metales blandos muy reactivos.

Número atómico	1	2	3	4	...	9	10	11	12	...	17	18	19	20	...
Símbolo	H	He	Li	Be	...	F	Ne	Na	Mg	...	Cl	Ar	K	Ca	...
	Gas no reactivo		Metal blando reactivo		Gas no reactivo		Metal blando reactivo		Gas no reactivo		Metal blando reactivo				...

◀ **Figura 2.15** El ordenamiento de los elementos por número atómico revela un patrón periódico de sus propiedades. Este patrón periódico es la base de la tabla periódica.

Los elementos helio (He), neón (Ne) y argón (Ar) son gases muy poco reactivos (inertes). Si los elementos se ordenan de manera creciente de sus números atómicos, sus propiedades químicas y físicas muestran un patrón repetitivo, o periódico. Por ejemplo, cada uno de los metales blandos reactivos, litio, sodio y potasio, se encuentran inmediatamente después de uno de los gases no reactivos, helio, neón y argón, como muestra la figura 2.15▲.

A la distribución de elementos en orden creciente de sus números atómicos, donde los elementos que tienen propiedades similares se colocan en columnas verticales, se le conoce como la **tabla periódica**. La figura 2.16▼ muestra la tabla periódica y también aparece en el interior de la portada de este libro. Para cada elemento de la tabla se proporciona el número atómico y el símbolo atómico. Con frecuencia también se proporciona el peso atómico, como en el caso de la siguiente casilla típica para el potasio:

19	← número atómico
K	← símbolo atómico
39.0983	← peso atómico

Es probable que existan pequeñas diferencias en la tabla periódica de un libro a otro, o entre las que están en las aulas y la del libro. Éstas son sólo cuestiones de estilo, o puede tratarse de información adicional incluida, pero no hay diferencias fundamentales.

1A 1	1	2A 2																8A 18	2
1	H																		He
2	3	4																	10
	Li	Be																	Ne
3	11	12	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	13	14	15	16	17	18			Ar
	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116			118
	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								
	Metales		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
	Metaloides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			
	No metales																		

▲ **Figura 2.16** **Tabla periódica de los elementos.** Se utilizan diferentes colores para mostrar la división de los elementos en metales, metaloides y no metales.

Un panorama detallado

GLENN SEABORG Y EL SEABORGIO

Antes de 1940 la tabla periódica terminaba en el uranio, el elemento número 92. Desde entonces, ningún científico ha tenido un efecto tan importante sobre la tabla periódica como Glenn Seaborg. Este científico (Figura 2.18 ►) se hizo miembro del grupo docente del departamento de química de la Universidad de California en Berkeley, en 1937. En 1940, él y sus colegas Edwin McMillan, Arthur Wahl y Joseph Kennedy lograron aislar plutonio (Pu) como producto de la reacción entre el uranio y neutrones. En el capítulo 21 hablaremos sobre las reacciones de este tipo, llamadas *reacciones nucleares*.

Durante el periodo de 1944 a 1958, Seaborg y sus colaboradores también identificaron varios productos de reacciones nucleares, como los elementos que tenían los números 95 a 102. Todos estos elementos son radiactivos y no se encuentran en la naturaleza; pueden sintetizarse sólo por medio de reacciones nucleares. Por sus esfuerzos en identificar los elementos posteriores al uranio (los elementos *transuránicos*), McMillan y Seaborg compartieron el Premio Nobel de Química en 1951.

De 1961 a 1971 Seaborg fungió como presidente de la Comisión de Energía Atómica de Estados Unidos (ahora el Departamento de Energía). En este puesto contribuyó de forma importante para establecer tratados internacionales para limitar las pruebas de armas nucleares. Cuando volvió a Berkeley, formó parte del equipo que en 1974 identificó por primera vez el elemento número 106. Otro equipo en Berkeley corroboró ese descubrimiento en 1993. En 1994, para honrar las muchas contribuciones de Seaborg al descubrimiento de nuevos elementos, la Sociedad Estadounidense de Química propuso que el elemento número 106 se llamara “seaborgio”, con un símbolo propuesto Sg.



◀ **Figura 2.18 Glenn Seaborg (1912-1999).** La fotografía muestra a Seaborg en Berkeley en 1941 utilizando un contador Geiger para intentar detectar la radiación producida por el plutonio. En la sección 21.5 hablaremos sobre los contadores Geiger.

Después de varios años de controversia respecto a si era aceptable dar a un elemento el nombre de una persona viva, en 1997 la IUPAC adoptó en forma oficial el nombre de seaborgio. Seaborg se convirtió en la primera persona en dar en vida su nombre a un elemento.

Ejercicio relacionado: 2.96.

PIÉNSELO UN POCO

El cloro es un halógeno. Localice este elemento en la tabla periódica. (a) ¿Cuál es su símbolo? (b) ¿En qué periodo y en qué grupo se encuentra el elemento? (c) ¿Cuál es su número atómico? (d) El cloro, ¿es un metal o un no metal?

■ EJERCICIO RESUELTO 2.5 | Uso de la tabla periódica

¿Cuáles de los siguientes elementos esperarías que mostraran más similitudes en sus propiedades físicas y químicas: B, Ca, F, He, Mg, P?

■ SOLUCIÓN

Es más probable que los elementos que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica presenten propiedades físicas y químicas similares. Por lo tanto, cabe esperar que el Ca y el Mg sean los más parecidos, ya que se encuentran en el mismo grupo (2A, el de los metales alcalinotérreos).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Localice al Na (sodio) y al Br (bromo) en la tabla periódica. Escriba el número atómico de cada uno, y clasifíquelos como metales, metaloides o no metales.

Respuesta: Na, número atómico 11, es un metal; Br, número atómico 35, es un no metal.

2.6 MOLÉCULAS Y COMPUESTOS MOLECULARES

Aun cuando el átomo es la muestra representativa más pequeña de un elemento, sólo los elementos que son gases nobles se encuentran normalmente en la naturaleza como átomos aislados. La mayoría de la materia está compuesta por moléculas o iones, los cuales están formados por átomos. Aquí analizaremos las moléculas y en la sección 2.7 a los iones.

► **Figura 2.19 Moléculas diatómicas.** Siete elementos comunes que existen como moléculas diatómicas a temperatura ambiente.



Una **molécula** es un conjunto de dos o más átomos estrechamente unidos. El “paquete” de átomos resultante se comporta en muchos sentidos como un objeto único y bien definido, de la misma manera que un teléfono celular que se compone de muchas partes se puede reconocer como un solo objeto. En los capítulos 8 y 9 explicaremos las fuerzas que mantienen unidos a los átomos (los enlaces químicos).

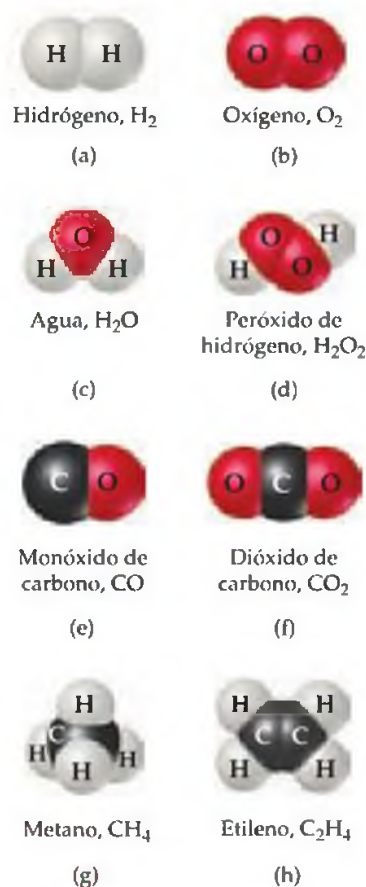
Las moléculas y las fórmulas químicas

Muchos elementos se encuentran en la naturaleza en forma molecular; es decir, dos o más átomos del mismo tipo se unen entre sí. Por ejemplo, el oxígeno que normalmente se encuentra en el aire consiste en moléculas que contienen dos átomos de oxígeno. Esta forma molecular de oxígeno se representa con la **fórmula química** O_2 . El subíndice de la fórmula nos indica que dos átomos de oxígeno están presentes en cada molécula. Una molécula formada por dos átomos se conoce como **molécula diatómica**. El oxígeno también existe en otra forma molecular, conocida como *ozono*. Las moléculas de ozono consisten en tres átomos de oxígeno, lo que hace que la fórmula química para esta sustancia sea O_3 . Aunque el oxígeno “normal” (O_2) y el ozono (O_3) están compuestos sólo por átomos de oxígeno, presentan propiedades químicas y físicas muy diferentes. Por ejemplo, el O_2 es esencial para la vida, pero el O_3 es tóxico; el O_2 es inodoro (no tiene olor), mientras que el O_3 tiene un olor acre picante.

Los elementos que normalmente existen como moléculas diatómicas son el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y los halógenos; su ubicación en la tabla periódica aparece en la figura 2.19 ▲. Cuando hablamos de la sustancia hidrógeno, nos referimos a H_2 , a menos que indiquemos explícitamente otra cosa. De igual manera, cuando hablamos de oxígeno, nitrógeno o de cualquiera de los halógenos, nos referimos a O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 o I_2 . Por lo tanto, las propiedades del oxígeno y del hidrógeno que presenta la tabla 1.3 corresponden al O_2 y H_2 . Otras formas menos comunes de estos elementos se comportan de manera muy diferente.

Los compuestos que están formados por moléculas contienen más de un tipo de átomos, y se conocen como **compuestos moleculares**. Por ejemplo, una molécula de agua consiste en dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, y por lo tanto se representa con la fórmula química H_2O . La ausencia de un subíndice en el O indica que hay un átomo de O por molécula de agua. Otro compuesto formado por estos mismos elementos (en proporciones relativas diferentes) es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 . Las propiedades del peróxido de hidrógeno son muy diferentes de las propiedades del agua.

La figura 2.20 ◀ presenta varias moléculas comunes. Observe cómo la composición de cada compuesto está dada por su fórmula química. También observe que estas sustancias están formadas sólo por elementos no metálicos. *La mayor parte de las sustancias moleculares que encontraremos contienen sólo no metales.*



▲ **Figura 2.20 Modelos moleculares de algunas moléculas comunes sencillas.** Observe cómo las fórmulas químicas de estas sustancias corresponden con sus composiciones.

Fórmulas moleculares y empíricas

Las fórmulas químicas que indican los números y tipos de átomos reales en una molécula se conocen como **fórmulas moleculares** (las fórmulas de la figura 2.20 son fórmulas moleculares). Las fórmulas químicas que sólo proporcionan el número relativo de cada tipo de átomos en una molécula se conocen como **fórmulas empíricas**. Los subíndices de una fórmula empírica siempre son las relaciones más pequeñas posibles de números enteros. Por ejemplo, la fórmula molecular del peróxido de hidrógeno es H_2O_2 , mientras que su fórmula empírica es HO . La fórmula molecular del etileno es C_2H_4 y su fórmula empírica es CH_2 . Para muchas

sustancias, la fórmula molecular y la empírica son idénticas, como en el caso del agua, H_2O .

Las fórmulas moleculares proporcionan más información acerca de las moléculas que las fórmulas empíricas. Siempre que conozcamos la fórmula molecular de un compuesto, podremos determinar su fórmula empírica. Sin embargo, lo contrario no se cumple. Si conocemos la fórmula empírica de una sustancia, no podemos determinar su fórmula molecular, a menos que tengamos más información. Entonces, ¿por qué los químicos se ocupan de las fórmulas empíricas? Como veremos en el capítulo 3, ciertos métodos comunes para el análisis de sustancias sólo conducen a las fórmulas empíricas, y una vez que se conoce dicha fórmula, experimentos adicionales pueden proporcionar la información necesaria para convertir la fórmula empírica en la fórmula molecular. Además, hay sustancias, como las formas más comunes del carbono elemental, que no existen como moléculas aisladas; en estos casos, sólo podemos basarnos en las fórmulas empíricas. Por lo tanto, todas las formas comunes del carbono elemental se representan por el símbolo químico del elemento, C, el cual representa la fórmula empírica de todas sus formas.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.6 | Cómo relacionar las fórmulas empírica y molecular

Escriba las fórmulas empíricas de las siguientes moléculas: (a) glucosa, una sustancia también conocida como azúcar en la sangre o dextrosa, cuya fórmula molecular es $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; (b) óxido nitroso, una sustancia utilizada como anestésico y comúnmente llamada gas hilarante, cuya fórmula molecular es N_2O .

SOLUCIÓN

(a) Los subíndices de una fórmula empírica son las relaciones más pequeñas de números enteros. Las relaciones más pequeñas se obtienen dividiendo cada subíndice entre el factor común más grande, en este caso 6. La fórmula empírica resultante para la glucosa es CH_2O .

(b) Debido a que los subíndices en el N_2O ya tienen los números enteros más pequeños, la fórmula empírica para el óxido nitroso es la misma que su fórmula molecular, N_2O .

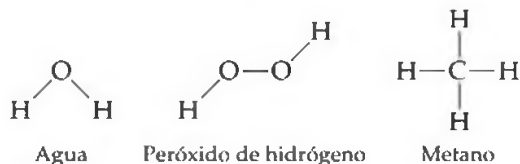
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula empírica para la sustancia llamada *diborano*, cuya fórmula molecular es B_2H_6 .

Respuesta: BH_3 .

Representación de moléculas

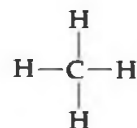
La fórmula molecular de una sustancia resume su composición, pero no muestra cómo se unen los átomos para formar la molécula. La **fórmula estructural** de una sustancia muestra qué átomos están unidos a otros dentro de la molécula. Por ejemplo, las fórmulas estructurales del agua, peróxido de hidrógeno y metano (CH_4) pueden escribirse de la siguiente forma:



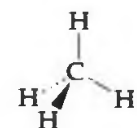
Los átomos se representan con sus símbolos químicos, y las líneas se utilizan para representar los enlaces que mantienen unidos a los átomos.

Por lo general, una fórmula estructural no describe la geometría real de la molécula, es decir, los ángulos de unión reales de los átomos; sin embargo, podemos escribir una fórmula estructural como un *dibujo en perspectiva* para dar una idea de la forma tridimensional, como muestra la figura 2.21 ▶.

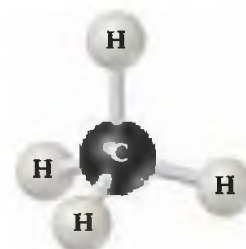
Los científicos utilizan además diversos modelos para facilitar la visualización de las moléculas. Los *modelos de esferas y barras* muestran a los átomos como esferas y a los enlaces como barras. Este tipo de modelo tiene la ventaja de representar con exactitud los ángulos de enlace con que los átomos se unen entre sí dentro de la molécula (Figura 2.21). En un modelo de esferas y barras, todos los átomos pueden



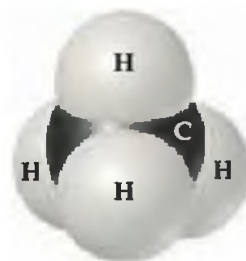
Fórmula estructural



Dibujo de perspectiva



Modelo de esferas y barras



Modelo compacto

▲ **Figura 2.21** Diversas representaciones de la molécula de metano (CH_4). Las fórmulas estructurales, los dibujos en perspectiva, los modelos de esferas y barras, y los modelos compactos, nos ayudan a visualizar las formas en que los átomos se unen entre sí para formar moléculas. En el dibujo en perspectiva, las líneas sólidas representan enlaces en el plano del papel, la cuña sólida representa un enlace que sale del plano del papel y las líneas punteadas representan enlaces por detrás del papel.

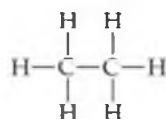
representarse con esferas del mismo tamaño, o bien, los tamaños relativos de las esferas pueden reflejar los tamaños relativos de los átomos. Algunas veces los símbolos químicos de los elementos se superponen en las esferas, pero con frecuencia los átomos se identifican simplemente por sus colores.

Un *modelo compacto* describe cómo se vería la molécula si se incrementara el tamaño de sus átomos (Figura 2.21). Estos modelos muestran los tamaños relativos de los átomos, pero los ángulos entre los átomos, que contribuyen a definir su geometría molecular, con frecuencia son más difíciles de apreciar que en los modelos de esferas y barras. Como en los modelos de esferas y barras, las identidades de los átomos se indican mediante colores, pero también pueden rotularse con los símbolos de los elementos.



PIÉNSELO UN POCO

La fórmula estructural de la sustancia etano aparece aquí:

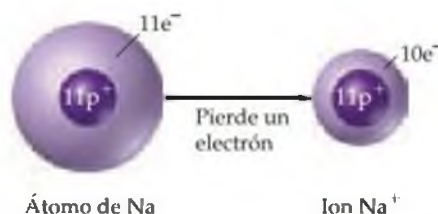


- (a) ¿Cuál es la fórmula molecular del etano? (b) ¿Cuál es su fórmula empírica? (c) ¿Qué tipo de modelo molecular mostraría con más claridad los ángulos entre los átomos?

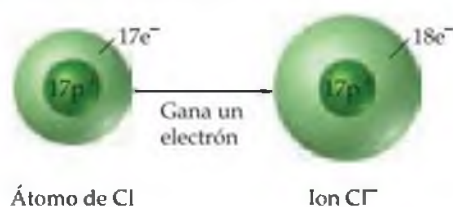
2.7 IONES Y COMPUESTOS IÓNICOS

Un proceso químico no produce cambios en el núcleo de un átomo, pero algunos átomos pueden adquirir (ganar) o ceder (perder) electrones con facilidad. Si a un átomo neutro se le eliminan o se le añaden electrones, se forma una partícula cargada conocida como **ion**. Un ion con carga positiva se conoce como **catión**; y un ion con carga negativa se conoce como **anión**.

Para ver cómo se forman los iones, considere el átomo de sodio que tiene 11 protones y 11 electrones. Este átomo pierde un electrón con facilidad. El catión resultante tiene 11 protones y 10 electrones, lo que significa que tiene una carga neta de 1+.



La carga neta de un ion se representa con un superíndice. Por ejemplo, los superíndices +, 2+ y 3+, significan una carga neta resultante de la *pérdida* de uno, dos y tres electrones, respectivamente. Los superíndices -, 2- y 3-, representan cargas netas resultantes de la *ganancia* de uno, dos y tres electrones, respectivamente. Por ejemplo, el cloro, con 17 protones y 17 electrones, puede ganar un electrón en reacciones químicas para producir el ion Cl^- :



En general, los átomos de metales tienden a perder electrones para formar cationes, mientras que los átomos de no metales tienden a ganar electrones para formar aniones.

EJERCICIO RESUELTO 2.7 | Cómo escribir símbolos químicos de iones

Escriba el símbolo químico, incluido el número de masa, de cada uno de los siguientes iones: (a) El ion con 22 protones, 26 neutrones y 19 electrones; (b) el ion del azufre que tiene 16 neutrones y 18 electrones.

SOLUCIÓN

(a) El número de protones (22) es el número atómico del elemento. Si consultamos la tabla periódica o la lista de elementos, vemos que el elemento cuyo número atómico es 22 corresponde al titanio (Ti). El número de masa de este isótopo del titanio es $22 + 26 = 48$ (la suma de los protones y neutrones). Debido a que el ion tiene tres protones más que electrones, tiene una carga neta de $3+$. Por lo tanto, el símbolo del ion es $^{48}\text{Ti}^{3+}$.

(b) Si consultamos la tabla periódica o una tabla de elementos, vemos que el azufre (S) tiene un número atómico de 16. Por lo tanto, cada átomo o ion de azufre debe contener 16 protones. Nos dicen que el ion también tiene 16 neutrones, lo que significa que el número de masa del ion es $16 + 16 = 32$. Debido a que el ion tiene 16 protones y 18 electrones, su carga neta es $2-$. Así, el símbolo para el ion es $^{32}\text{S}^{2-}$.

En general, nos enfocaremos en las cargas netas de los iones e ignoraremos su número de masa, a menos que las circunstancias indiquen que especifiquemos cierto isótopo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene el $^{79}\text{Se}^{2-}$?

Respuesta: 34 protones, 45 neutrones y 36 electrones.

Además de los iones sencillos, como el Na^+ y el Cl^- , existen **iones poliatómicos**, como el NH_4^+ (ion amonio) y el SO_4^{2-} (ion sulfato). Estos últimos iones consisten en átomos unidos como en una molécula, pero tienen una carga neta positiva o negativa. En la sección 2.8 consideraremos más ejemplos de iones poliatómicos.

Es importante saber que las propiedades químicas de los iones son muy diferentes de las propiedades químicas de los átomos de los que se derivan dichos iones. La diferencia es como la transformación del doctor Jekyll en el señor Hyde: aunque un átomo dado y su ion pueden ser esencialmente lo mismo (más o menos unos cuantos electrones), el comportamiento del ion es muy diferente del comportamiento del átomo.

Predicción de cargas iónicas

Muchos átomos ganan o pierden electrones con el fin de quedar con el mismo número de electrones que el gas noble más cercano a ellos en la tabla periódica. Los miembros de la familia de los gases nobles son muy poco reactivos químicamente, y forman muy pocos compuestos. Podríamos deducir que esto se debe a que sus arreglos de electrones son muy estables. Elementos cercanos pueden alcanzar estos mismos arreglos estables perdiendo o ganando electrones. Por ejemplo, la pérdida de un electrón de un átomo de sodio lo deja con el mismo número de electrones que el átomo neutro de neón (número atómico 10). De modo similar, cuando el cloro gana un electrón, termina con 18, el mismo número de electrones que el argón (número atómico 18). Hasta el capítulo 18, en donde explicaremos el enlace químico, utilizaremos esta sencilla observación para explicar la formación de iones.

EJERCICIO RESUELTO 2.8 | Cómo predecir las cargas de los iones

Prediga la carga esperada para el ion más estable del bario y para el ion más estable del oxígeno.

SOLUCIÓN

Asumiremos que estos elementos forman iones que tienen el mismo número de electrones que el átomo del gas noble más cercano a ellos. En la tabla periódica vemos que el bario tiene el número atómico 56. El gas noble más cercano es el xenón, cuyo número atómico es 54. El bario puede alcanzar un arreglo estable de 54 electrones si pierde dos de sus electrones y forma el catión Ba^{2+} .

El oxígeno tiene el número atómico 8. El gas noble más cercano es el neón, cuyo número atómico es 10. El oxígeno puede alcanzar este arreglo electrónico estable si gana dos electrones y, por lo tanto, forma el anión O^{2-} .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la carga esperada para el ion más estable del (a) aluminio y (b) flúor.

Respuestas: (a) $3+$; (b) $1-$.

y no metales, como en el NaCl. En contraste, los compuestos moleculares en general sólo están formados por no metales, como en el H₂O.

■ EJEMPLO RESUELTO 2.9 | Cómo identificar compuestos iónicos y moleculares

¿Cuáles de los siguientes compuestos esperarías que fueran iónicos: N₂O, Na₂O, CaCl₂, SF₄?

SOLUCIÓN

Podríamos predecir que tanto el Na₂O como el CaCl₂ son compuestos iónicos, ya que están formados por un metal combinado con un no metal. De los otros dos compuestos, formados completamente por no metales, diríamos (sin equivocación) que son compuestos moleculares.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuáles de los siguientes compuestos son moleculares: CBr₄, FeS, P₄O₆, PbF₂?

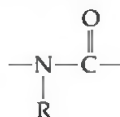
Respuesta: CBr₄ y P₄O₆.

Los iones de los compuestos iónicos se acomodan en estructuras tridimensionales. El arreglo de los iones Na⁺ y Cl⁻ en el NaCl aparece en la figura 2.23. Debido a que no hay una molécula discreta de NaCl, podemos escribir sólo una fórmula empírica para esta sustancia. De hecho, sólo es posible escribir las fórmulas empíricas para la mayoría de los compuestos iónicos.

La química y la vida

ELEMENTOS NECESARIOS PARA LOS ORGANISMOS VIVOS

La figura 2.24 ▼ muestra los elementos que son esenciales para la vida. Más del 97% de la masa de la mayor parte de los organismos comprende sólo seis elementos: oxígeno, carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre. El agua (H₂O) es el compuesto más común en los organismos vivos, y constituye al menos el 70% de la masa de la mayor parte de las células. El carbono es el elemento que más prevalece (en masa) en los componentes sólidos de las células. Los átomos de carbono se encuentran en una inmensa variedad de moléculas orgánicas, en las que los átomos de carbono están unidos a otros átomos de carbono o a átomos de otros elementos, principalmente de H, O, N, P y S. Por ejemplo, todas las proteínas contienen el siguiente conjunto de átomos, el cual se presenta en forma repetida dentro de las moléculas:



R puede ser un átomo de H o una combinación de átomos, tal como CH₃.

Además, se han encontrado 23 elementos más en diversos organismos vivos. Cinco son iones que son necesarios para todos los organismos: Ca²⁺, Cl⁻, Mg²⁺, K⁺ y Na⁺. Por ejemplo, los iones calcio son necesarios para la formación de huesos y para la transmisión de señales del sistema nervioso, como las que controlan la contracción de los músculos cardíacos y que hacen latir al corazón. Muchos otros elementos son necesarios sólo en cantidades muy pequeñas, por lo que se conocen como elementos *traza*. Por ejemplo, se necesitan cantidades mínimas de cobre en la dieta humana para ayudar en la síntesis de hemoglobina.

▼ Figura 2.24 Elementos biológicamente esenciales.

Los elementos que son esenciales para la vida se indican con colores. El rojo indica los seis elementos más abundantes en los sistemas vivos (hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre). El azul indica los siguientes cinco elementos más abundantes. El verde indica los elementos que se necesitan sólo en cantidades muy pequeñas.

1A												8A						
H												He						
2A												3A	4A	5A	6A	7A		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
		3B	4B	5B	6B	7B	8B				1B	2B						
Na	Mg						8	9	10				Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Alguien dijo alguna vez que beber de la fuente del conocimiento en un curso de química es como beber de una toma de agua para incendios. Es verdad que en ocasiones el ritmo puede parecer vertiginoso, pero lo más importante es que nos podemos ahogar en los hechos si no reconocemos los patrones generales. El valor de reconocer patrones y aprender reglas y generalizaciones es que éstos evitan que aprendamos (o intentemos memorizar) muchos hechos individuales. Los patrones, reglas y generalizaciones vinculan las ideas principales para que no nos perdamos en los detalles.

A muchos estudiantes se les dificulta la química debido a que no perciben cómo se relacionan los temas entre sí, y cómo se vinculan las ideas. Por lo tanto, tratan cada idea y problema como algo único, en lugar de como un ejemplo o la aplicación de una regla, procedimiento o relación general. Es posible evitar este error si recordamos lo siguiente: comience a percibir la estruc-

tura del tema en estudio. Preste atención a las tendencias y reglas dadas para resumir una gran cantidad de información. Por ejemplo, observe cómo la estructura atómica nos ayuda a comprender la existencia de los isótopos (como vimos en la tabla 2.2) y cómo la tabla periódica nos ayuda a recordar las cargas de los iones (como vimos en la figura 2.22). Podría sorprenderse si observa patrones que aún no se le han mencionado explícitamente. Tal vez incluso ha notado ciertas tendencias en las fórmulas químicas. Si recorremos la tabla periódica a partir del elemento 11 (Na), vemos que los elementos que forman compuestos con el F tienen las siguientes composiciones: NaF, MgF_2 y AlF_3 . ¿Continúa esta tendencia? ¿Existen SiF_4 , PF_5 y SF_6 ? En realidad sí existen. Si ha notado tendencias como éstas a partir de sólo alguna información que ha visto hasta ahora, está en ventaja y ya está preparado para algunos temas que abordaremos en capítulos posteriores.

Podemos escribir con facilidad la fórmula empírica de un compuesto iónico si conocemos las cargas de los iones que forman el compuesto. Los compuestos químicos siempre son eléctricamente neutros. Como consecuencia, los iones de un compuesto iónico siempre se presentan en una relación tal que la carga total positiva es igual a la carga total negativa. Por lo tanto, hay un Na^+ por un Cl^- (lo que da NaCl), uno de Ba^{2+} por dos Cl^- (lo que da BaCl_2), y así sucesivamente.

Cuando considere estos y otros ejemplos, observará que si las cargas del catión y del anión son iguales, el subíndice de cada ion será 1. Si las cargas no son iguales, la carga de un ion (sin su signo) será el subíndice del otro ion. Por ejemplo, el compuesto iónico formado por Mg (que forma iones Mg^{2+}) y N (que forma iones N^{3-}) es Mg_3N_2 :



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué no escribimos la fórmula del compuesto formado por Ca^{2+} y O^{2-} como Ca_2O_2 ?

■ EJERCICIO RESUELTO 2.10 | Cómo utilizar la carga iónica para escribir fórmulas empíricas de compuestos iónicos

¿Cuáles son las fórmulas empíricas de los compuestos formados por (a) iones Al^{3+} y Cl^- , (b) iones Al^{3+} y O^{2-} , (c) iones Mg^{2+} y NO_3^- ?

SOLUCIÓN

(a) Se necesitan tres iones Cl^- para equilibrar la carga de un ion Al^{3+} . Por lo tanto, la fórmula es AlCl_3 .

(b) Se requieren dos iones Al^{3+} para equilibrar la carga de tres iones O^{2-} (es decir, la carga total positiva es 6+ y la carga total negativa es 6-). Por lo tanto, la fórmula es Al_2O_3 .

(c) Se necesitan dos iones NO_3^- para equilibrar la carga de un Mg^{2+} . Por lo tanto, la fórmula es $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. En este caso la fórmula del ion poliatómico completo NO_3^- debe encerrarse entre paréntesis para que sea claro que el subíndice 2 aplica a todos los átomos de ese ion.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las fórmulas empíricas de los compuestos formados por los siguientes iones:

(a) Na^+ y PO_4^{3-} , (b) Zn^{2+} y SO_4^{2-} , (c) Fe^{3+} y CO_3^{2-} .

Respuestas: (a) Na_3PO_4 , (b) ZnSO_4 , (c) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$.

2.8 NOMENCLATURA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS

Para obtener información acerca de una sustancia en particular, es necesario que conozca su fórmula y su nombre químicos. Los nombres y fórmulas de compuestos son parte del vocabulario fundamental de la química. El sistema utilizado para nombrar sustancias se conoce como **nomenclatura química**, por las palabras latinas *nomen* (nombre) y *calare* (llamar).

Actualmente existen más de 19 millones de sustancias químicas conocidas. Nombrarlas todas sería una tarea extremadamente complicada si cada una tuviera un nombre especial, independiente de los otros. Muchas sustancias importantes que se conocen desde hace mucho tiempo, como el agua (H_2O) y el amoníaco (NH_3), tienen nombres individuales y tradicionales (también conocidos como nombres “comunes”). Sin embargo, para la mayor parte de las sustancias nos apoyamos en un conjunto sistemático de reglas que nos llevan a un nombre único e informativo para cada sustancia, un nombre basado en la composición de la sustancia.

Las reglas de la nomenclatura química se basan en la división de las sustancias en categorías. La división principal es entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos. Los *compuestos orgánicos* contienen carbono, generalmente combinado con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno o azufre. Todos los demás son *compuestos inorgánicos*. Los primeros químicos asociaron los compuestos orgánicos con las plantas y animales, y asociaron a los compuestos inorgánicos con la parte no viva de nuestro mundo. Aunque esta distinción entre materia viva y no viva ya no es pertinente, la clasificación entre compuestos orgánicos e inorgánicos sigue siendo útil. En esta sección consideraremos las reglas básicas para nombrar a los compuestos inorgánicos, y en la sección 2.9 presentaremos los nombres de algunos compuestos orgánicos sencillos. Entre los compuestos inorgánicos consideraremos tres categorías: compuestos iónicos, compuestos moleculares y ácidos.

Nombres y fórmulas de compuestos iónicos

Recuerde que en la sección 2.7 vimos que los compuestos iónicos generalmente consisten en iones metálicos combinados con iones no metálicos. Los metales forman los iones positivos y los no metales los iones negativos. Analicemos la nomenclatura de los iones positivos y luego los de los negativos. Después veremos cómo nombrar a los iones unidos para identificar el compuesto iónico completo.

1. Iones positivos (cationes)

- (a) Los cationes que se forman a partir de átomos metálicos tienen el mismo nombre que el metal:

Na^+ ion sodio Zn^{2+} ion zinc Al^{3+} ion aluminio

Los iones que se forman a partir de un solo átomo se conocen como iones monoatómicos.

- (b) Si un metal puede formar cationes con diferente carga, la carga positiva se indica con un número romano entre paréntesis, después del nombre del metal:

Fe^{2+} ion hierro(II) Cu^+ ion cobre(I)
 Fe^{3+} ion hierro(III) Cu^{2+} ion cobre(II)

Los iones del mismo elemento que tienen cargas distintas presentan propiedades diferentes, como colores diferentes (Figura 2.25 ▶).

La mayor parte de los metales que pueden formar más de un catión son *metales de transición*, elementos que están en el bloque medio, del grupo 3B al grupo 2B de la tabla periódica. Las cargas de estos iones se indican con números romanos. Los metales que sólo forman un catión son los del grupo 1A (Na^+ , K^+ y Rb^+), los del grupo 2A (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}), así como el Al^{3+} (Grupo 3A), y dos iones de metales de transición: Ag^+ (Grupo 1B) y Zn^{2+} (Grupo 2B). Las cargas no se expresan explícitamente cuando se nombra a estos iones. Sin embargo, si no está seguro de si un metal forma más de un catión, utilice un número romano para indicar la carga. Nunca es incorrecto hacerlo, aunque a veces puede ser innecesario.

Un método más antiguo que aún se utiliza mucho para diferenciar dos iones de un metal con cargas diferentes es aplicar la terminación *-oso* o *-ico*.



▲ **Figura 2.25 Iones del mismo elemento con cargas diferentes presentan propiedades distintas.**

Los compuestos que contienen iones del mismo elemento, pero con carga diferente, pueden ser muy distintos en apariencia y propiedades. Las dos sustancias que se muestran aquí son compuestos complejos de hierro que también contienen iones K^+ y CN^- . La sustancia de la izquierda es ferrocianuro de potasio, la cual contiene Fe(II) unido a iones CN^- . La sustancia de la derecha es ferricianuro de potasio, la cual contiene Fe(III) unido a iones CN^- . Ambas sustancias se utilizan bastante en los procesos de impresión y tefido.

Estas terminaciones representan los iones con menor y mayor carga, respectivamente, y se añaden a la raíz del nombre del elemento en latín:



Aunque aquí utilizaremos sólo de vez en cuando estos nombres antiguos, puede encontrarlos en cualquier otra parte.

- (c) *Los cationes que se forman a partir de átomos no metálicos tienen nombres que terminan en -io:*



Estos dos iones son los únicos de este tipo que encontraremos frecuentemente en el libro. Ambos son *poliatómicos*. Casi todos los cationes son iones metálicos monoatómicos.

Los nombres y fórmulas de algunos cationes comunes aparecen en la tabla 2.4 ▼; también están incluidos en la tabla de iones comunes que se encuentra en la parte interior de la contraportada del libro. Los iones que aparecen del lado izquierdo de la tabla 2.4 son los iones monoatómicos que no tienen cargas variables. Aquellos que aparecen del lado derecho son cationes poliatómicos o cationes con cargas variables. El ion Hg_2^{2+} no es común, ya que este ion metálico no es monoatómico; se conoce como ion mercurio(I) debido a que se trata de dos iones Hg^{+} unidos. Los cationes que encontrará con mayor frecuencia aparecen en negritas; primero deberá aprenderse éstos.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué el CrO se nombra utilizando un número romano, óxido de cromo(II), mientras que el CaO se nombra sin un número romano, óxido de calcio?

2. Iones negativos (aniones)

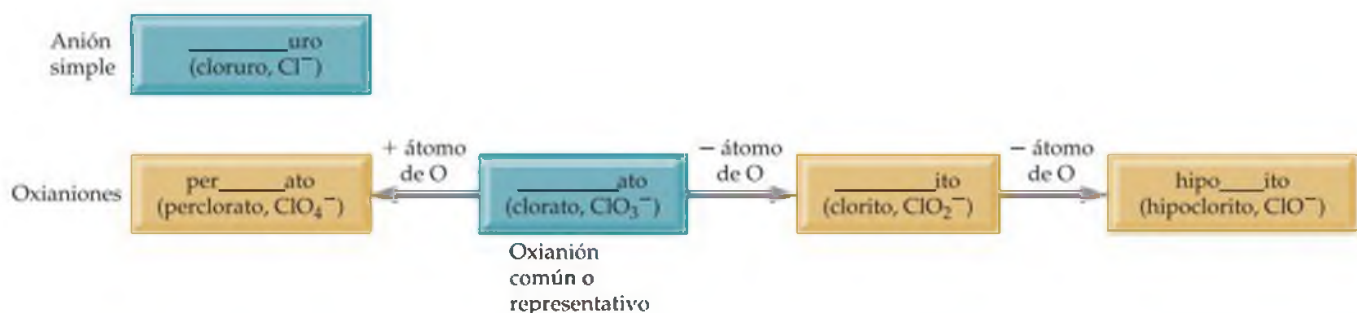
- (a) *Los nombres de aniones monoatómicos, así como algunos aniones poliatómicos sencillos, se forman reemplazando la terminación del nombre del elemento por -uro:*



TABLA 2.4 ■ Cationes comunes*

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1+	H^{+}	Ion hidrógeno	NH_4^{+}	Ion amonio
	Li^{+}	Ion litio	Cu^{+}	Ion cobre(I) o ion cuproso
	Na^{+}	Ion sodio		
	K^{+}	Ion potasio		
	Cs^{+}	Ion cesio		
	Ag^{+}	Ion plata		
2+	Mg^{2+}	Ion magnesio	Co^{2+}	Ion cobalto(II) o ion cobaltoso
	Ca^{2+}	Ion calcio	Cu^{2+}	Ion cobre(II) o ion cúprico
	Sr^{2+}	Ion estroncio	Fe^{2+}	Ion hierro(II) o ion ferroso
	Ba^{2+}	Ion bario	Mn^{2+}	Ion manganeso(II) o ion manganesoso
	Zn^{2+}	Ion zinc	Hg_2^{2+}	Ion mercurio(I) o ion mercurioso
	Cd^{2+}	Ion cadmio	Hg^{2+}	Ion mercurio(II) o ion mercuríco
			Ni^{2+}	Ion níquel(II) o ion níqueloso
			Pb^{2+}	Ion plomo(II) o ion plumboso
3+			Sn^{2+}	Ion estaño(II) o ion estanososo
	Al^{3+}	Ion aluminio	Cr^{3+}	Ion cromo(III) o ion crómico
			Fe^{3+}	Ion hierro(III) o ion férrico

*Los iones más comunes aparecen en negritas.



▲ **Figura 2.26** Resumen del procedimiento para nombrar aniones. La raíz del nombre va en el espacio en blanco (como “clor”, en el caso del cloro).

Los aniones monoatómicos formados con oxígeno, así como algunos aniones poliatómicos sencillos, tienen la terminación **-ido**:

O^{2-} ion **óxido** O_2^{2-} ion **peróxido** OH^- ion **hidróxido**

- (b) *Los aniones poliatómicos que contienen oxígeno tienen nombres que terminan en -ato o -ito. Estos aniones se conocen como oxianiones. La terminación -ato se utiliza para los oxianiones más comunes de un elemento. La terminación -ito se utiliza para oxianiones que tienen la misma carga pero un átomo menos de O:*

NO_3^- ion **nitrato** SO_4^{2-} ion **sulfato**
 NO_2^- ion **nitrito** SO_3^{2-} ion **sulfito**

Los prefijos se utilizan cuando la serie de oxianiones de un elemento llega a cuatro miembros, como sucede con los halógenos. El prefijo **per-** indica un átomo más de O que el oxianión que termina en **-ato**; el prefijo **hipo-** indica un átomo menos de oxígeno que el oxianión que termina en **-ito**:

ClO_4^- ion **perclorato** (un átomo de O más que el clorato)
 ClO_3^- ion **clorato**
 ClO_2^- ion **clorito** (un átomo de O menos que el clorato)
 ClO^- ion **hipoclorito** (un átomo de O menos que el clorito)

Estas reglas aparecen resumidas en la figura 2.26 ▲.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué información se obtiene de las terminaciones **-uro**, **-ato** e **-ito** en el nombre de un anión?

A los estudiantes generalmente se les dificulta recordar el número de átomos de oxígeno en los diversos oxianiones, así como las cargas de estos iones. La figura 2.27 ▼ presenta los oxianiones de C, N, P, S y Cl que contienen el número máximo de átomos de O. El patrón periódico que se ve en estas fórmulas puede ayudarle a recordarlos. Observe que el C y el N, los cuales se encuentran en el segundo periodo de la tabla periódica, sólo tienen tres átomos de O cada uno, mientras que el P, el S y el Cl, los cuales se encuentran en el tercer periodo, tienen cuatro átomos de O cada uno. Si comenzamos con la parte inferior derecha de la figura, es decir con el cloro (Cl), vemos que las cargas se incrementan de derecha a izquierda, de 1- para el Cl (ClO_4^-) a 3- para el P (PO_4^{3-}). En el segundo periodo, las cargas también se incrementan de derecha a izquierda, de 1- para el N (NO_3^-) a 2- para el C (CO_3^{2-}). Cada uno de los aniones que aparecen en la figura 2.27 tiene un nombre que termina con **-ato**. El ion ClO_4^- también tiene un prefijo **per-**. Si se sabe las

	4A	5A	6A	7A
2	CO_3^{2-} Ion carbonato	NO_3^- Ion nitrato		
3		PO_4^{3-} Ion fosfato	SO_4^{2-} Ion sulfato	ClO_4^- Ion perclorato

◀ **Figura 2.27** Oxianiones comunes. La composición y las cargas de oxianiones comunes están relacionadas con su posición en la tabla periódica.

reglas que aparecen resumidas en la figura 2.26, y los nombres y fórmulas de los cinco oxianiones de la figura 2.27, podrá deducir los nombres para los demás oxianiones de estos elementos.

PIÉNSELO UN POCO

Prediga las fórmulas para el ion borato y el ion silicato, suponiendo que contienen un solo átomo de B y de Si, respectivamente, y siga las tendencias mostradas por la figura 2.27 ▲.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.11 | Cómo determinar la fórmula de un oxianión a partir de su nombre

De acuerdo con la fórmula del ion sulfato, prediga la fórmula para (a) el ion selenato, y (b) el ion selenito (el azufre y el selenio son miembros del grupo 6A y forman oxianiones análogos).

SOLUCIÓN

(a) El ion sulfato es SO_4^{2-} . Por lo tanto, el ion análogo selenato es SeO_4^{2-} .

(b) La terminación *-ito* indica un oxianión con la misma carga, pero con un átomo de O menos que el oxianión correspondiente a la terminación *-ato*. Entonces, la fórmula para el ion selenito es SeO_3^{2-} .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La fórmula para el ion bromato es análoga a la del ion clorato. Escriba la fórmula para los iones hipobromito y perbromato.

Respuesta: BrO^- y BrO_4^- .

(c) *Las aniones que se obtienen añadiendo H^+ a un oxianión se nombran agregando la palabra hidrógeno o dihidrógeno como un prefijo, según corresponda:*



Observe que cada H^+ reduce en 1 la carga negativa del anión original. Un método más antiguo para nombrar algunos de estos iones es el de utilizar el prefijo *bi-*. Entonces, el ion HCO_3^- comúnmente se conoce como ion bicarbonato, y el HSO_4^- algunas veces es llamado ion bisulfato. [Otra forma de nombrar estos iones es con la palabra "ácido"; en este caso, al ion hidrógeno carbonato (HCO_3^-) se le puede llamar ion carbonato ácido. (Nota de la traductora)].

Los nombres y fórmulas de aniones comunes aparecen en la tabla 2.5 ▼, y en la parte interior de la contraportada de este libro. Los más comunes de estos iones se muestran en negritas. Primero debe aprender los nombres y fórmulas de estos aniones. Las fórmulas de los iones cuyos nombres terminan en *-ito* pueden derivarse de los que terminan en *-ato*, eliminando un átomo de O. Observe la posición de los iones monoatómicos en la tabla periódica. Aquellos del grupo 7A siempre tienen una carga de 1^- (F^- , Cl^- , Br^- y I^-), y los del grupo 6A tienen una carga de 2^- (O^{2-} y S^{2-}).

TABLA 2.1 ■ Aniones comunes*

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1-	H^-	Ion hidruro	CH_3COO^- (o $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$)	Ion acetato
	F^-	Ion fluoruro	ClO_3^-	Ion clorato
	Cl^-	Ion cloruro	ClO_4^-	Ion perclorato
	Br^-	Ion bromuro	NO_3^-	Ion nitrato
	I^-	Ion yoduro	MnO_4^-	Ion permanganato
	CN^-	Ion cianuro		
	OH^-	Ion hidróxido		
2-	O^{2-}	Ion óxido	CO_3^{2-}	Ion carbonato
	O_2^{2-}	Ion peróxido	CrO_4^{2-}	Ion cromato
	S^{2-}	Ion sulfuro	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Ion dicromato
			SO_4^{2-}	Ion sulfato
3-	N^{3-}	Ion nitruro	PO_4^{3-}	Ion fosfato

* Los iones más comunes aparecen en negritas.

3. Compuestos iónicos

- (a) Cuando conocemos la fórmula y queremos derivar el nombre, escribimos primero el nombre del anión ($-$) y después el del catión ($+$), unidos por la conjunción "de":

CaCl_2	cloruro de calcio
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	nitrato de aluminio
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	perclorato de cobre(II) (o perclorato cúprico)

- (b) Cuando conocemos el nombre del compuesto y deseamos derivar su fórmula, escribimos primero el símbolo del catión ($+$) y luego el símbolo del anión ($-$), si se trata de un anión monoatómico; es necesario utilizar paréntesis con el subíndice adecuado cuando se trata de aniones poliatómicos:

KI	yoduro de potasio
NaOH	hidróxido de sodio
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	nitrato de calcio

En las fórmulas químicas para el nittrato de aluminio, perclorato de cobre(II) y nitrato de calcio se utilizan los paréntesis con el subíndice adecuado, ya que los compuestos contienen dos o más iones poliatómicos.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.12 | Cómo determinar los nombres de compuestos iónicos a partir de sus fórmulas

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: (a) K_2SO_4 , (b) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, (c) FeCl_3 .

SOLUCIÓN

Cada compuesto es iónico y se nombra utilizando las pautas que acabamos de explicar. Al nombrar compuestos iónicos, es importante reconocer los iones poliatómicos y determinar la carga de los cationes que tienen carga variable.

(a) El catión en este compuesto es K^+ , y el anión es SO_4^{2-} (si pensó que el compuesto contenía iones S^{2-} y O^{2-} , se equivocó al reconocer el ion sulfato poliatómico). Si juntamos los nombres de los iones, tenemos el nombre del compuesto, sulfato de potasio.

(b) En este caso, el compuesto está formado por iones Ba^{2+} y OH^- . Ba^{2+} es el ion bario y el OH^- es el ion hidróxido. Por lo tanto, el compuesto se llama hidróxido de bario.

(c) Aquí es necesario determinar la carga del Fe en este compuesto, ya que el átomo de hierro puede formar más de un catión. Debido a que el compuesto contiene tres iones Cl^- , el catión debe ser Fe^{3+} , que corresponde al ion hierro(III), o férrico. El ion Cl^- es el ion cloruro. Por lo tanto, el compuesto es cloruro de hierro(III) o cloruro férrico.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: (a) NH_4Br , (b) Cr_2O_3 , (c) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Respuestas: (a) bromuro de amonio, (b) óxido de cromo(III), (c) nitrato de cobalto(II).

■ EJERCICIO RESUELTO 2.13 | Cómo determinar las fórmulas de compuestos iónicos a partir de sus nombres

Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: (a) sulfuro de potasio, (b) hidrógeno carbonato de calcio, (c) perclorato de níquel(II).

SOLUCIÓN

Para derivar la fórmula química de un compuesto iónico a partir de su nombre, es necesario conocer las cargas de los iones para determinar los subíndices.

(a) El ion potasio es K^+ y el ion sulfuro es S^{2-} . Debido a que los compuestos iónicos son eléctricamente neutros, se necesitan dos iones K^+ para equilibrar la carga de un ion S^{2-} , lo que da la fórmula empírica del compuesto, K_2S .

(b) El ion calcio es Ca^{2+} . El ion carbonato es CO_3^{2-} , por lo que el ion hidrógeno carbonato es HCO_3^- . Se necesitan dos iones HCO_3^- para equilibrar la carga positiva del Ca^{2+} , lo que da $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

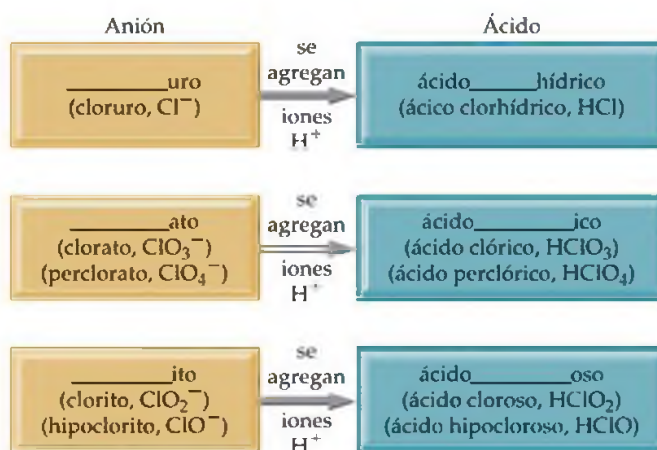
(c) El ion níquel(II) es Ni^{2+} . El ion perclorato es ClO_4^- . Se necesitan dos iones ClO_4^- para equilibrar la carga de un ion Ni^{2+} , lo que da $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula química de (a) sulfato de magnesio, (b) sulfuro de plata, (c) nitrato de plomo(II).

Respuestas: (a) MgSO_4 , (b) Ag_2S , (c) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

► **Figura 2.28 Relación entre aniones y ácidos.** Resumen de la forma en que se relacionan los nombres de aniones y los nombres de ácidos. Los prefijos *per-* e *hipo-* se mantienen al pasar del anión al ácido.



Nombres y fórmulas de ácidos

Los ácidos son una clase importante de compuestos que contienen hidrógeno, y se nombran de manera especial. Para los objetivos actuales, diremos que un *ácido* es una sustancia cuyas moléculas producen iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelven en agua. Cuando encontremos la fórmula química de un ácido en esta etapa del curso, la escribiremos con el H como primer elemento, como en HCl y H_2SO_4 .

Un ácido está formado por un anión unido a suficientes iones H^+ para neutralizar, o balancear, la carga del anión. Así, el ion SO_4^{2-} requiere dos iones H^+ para formar el H_2SO_4 . El nombre de un ácido se relaciona con el nombre de su anión, como muestra la figura 2.28 ▲.

1. Los ácidos que contienen aniones cuyos nombres terminan en *-uro*, se nombran escribiendo la palabra *ácido*, seguida por el nombre del anión, pero en lugar de utilizar la terminación *-uro*, se cambia por la terminación *-hídrico*, como en los siguientes ejemplos:

Anión	Ácido correspondiente
Cl^- (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
S^{2-} (sulfuro)	H_2S (ácido sulfhídrico)

2. Los ácidos que contienen aniones cuyos nombres terminan en *-ato* o *-ito*, se nombran escribiendo la palabra *ácido* más el nombre del anión, pero se cambian las terminaciones *-ato* por *-ico* e *-ito* por *-oso*. Los prefijos en el nombre del anión permanecen en el nombre del ácido. Ilustraremos esta regla con los oxiaácidos del cloro:

Anión	Ácido correspondiente
ClO_4^- (perclorato)	$HClO_4$ (ácido perclórico)
ClO_3^- (clorato)	$HClO_3$ (ácido clórico)
ClO_2^- (clorito)	$HClO_2$ (ácido cloroso)
ClO^- (hipoclorito)	$HClO$ (ácido hipocloroso)

■ EJERCICIO RESUELTO 2.14 Cómo relacionar los nombres con las fórmulas de los ácidos

Escriba el nombre de los siguientes ácidos: (a) HCN, (b) HNO_3 , (c) H_2SO_4 , (d) H_2SO_3 .

SOLUCIÓN

(a) El anión del que se deriva este ácido es CN^- , el ion cianuro. Debido a que este ion tiene la terminación *-uro*, al ácido se le da la terminación *-hídrico*: ácido cianhídrico; sólo a las disoluciones acuosas del HCN las llamamos ácido cianhídrico, ya que el compuesto puro, que es un gas bajo condiciones normales, se llama cianuro de hidrógeno. Tanto el ácido cianhídrico como el cianuro de hidrógeno son *extremadamente* tóxicos.

- (b) Debido a que el NO_3^- es el ion nitrato, al HNO_3 se le llama ácido nítrico (la terminación *-ato* del anión se reemplaza por la terminación *-ico* en el nombre del ácido).
- (c) Ya que el SO_4^{2-} es el ion sulfato, al H_2SO_4 se le llama ácido sulfúrico.
- (d) Como el SO_3^{2-} es el ion sulfito, al H_2SO_3 le llamamos ácido sulfuroso (la terminación *-ito* del anión se sustituye por la terminación *-oso* en el ácido).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las fórmulas químicas del (a) ácido bromhídrico, (b) ácido carbónico.

Respuestas: (a) HBr , (b) H_2CO_3 .

Nombres y fórmulas de compuestos moleculares binarios

Los procedimientos utilizados para nombrar compuestos moleculares binarios (de dos elementos) son similares a los que se emplean para nombrar compuestos iónicos:

1. Por lo general, se escribe primero el nombre del elemento que se encuentra más hacia la izquierda en la tabla periódica. Se presenta una excepción a esta regla en el caso de compuestos que contienen oxígeno. El oxígeno siempre se escribe al final, excepto cuando se combina con flúor.
2. Si en la tabla periódica ambos elementos se encuentran en el mismo grupo, primero se escribe el que tiene mayor número atómico.
3. Al nombre del segundo elemento se le asigna la terminación *-uro*. Se utiliza la preposición "de" entre los dos elementos. Si este segundo elemento es el oxígeno, no lleva la terminación *-uro*, sino que lleva las palabras *óxido de* y luego el nombre del primer elemento.
4. Los prefijos griegos (Tabla 2.6) se utilizan para indicar el número de átomos de cada elemento. El prefijo *mono-* jamás se utiliza con el primer elemento. Cuando el prefijo termina en *a* u *o*, y el nombre del segundo elemento comienza con una vocal (como en *óxido*), se omite el prefijo *a* u *o*.

Los siguientes ejemplos ilustran estas reglas:

Cl_2O	monóxido de dicloro	NF_3	trifluoruro de nitrógeno
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno	P_4S_{10}	deca sulfuro de tetrafósforo

Es importante destacar que no es posible predecir las fórmulas de la mayoría de las sustancias moleculares de la misma forma en que se predicen las fórmulas de los compuestos iónicos. Por esta razón, nombramos a los compuestos moleculares utilizando prefijos que indican explícitamente su composición. Sin embargo, los compuestos moleculares que contienen hidrógeno más otro elemento, representan una importante excepción. Estos compuestos pueden tratarse como si fueran sustancias neutras que contienen iones H^+ y aniones. Así, puede predecir que la sustancia llamada cloruro de hidrógeno tiene la fórmula HCl , la cual contiene un H^+ para balancear la carga de un Cl^- (el nombre cloruro de hidrógeno sólo se utiliza para el compuesto puro; las disoluciones acuosas de HCl se conocen como ácido clorhídrico). De forma similar, la fórmula para el sulfuro de hidrógeno es H_2S , porque se necesitan dos H^+ para equilibrar la carga de S^{2-} .

TABLA 2.6 ■ Prefijos utilizados para nombrar compuestos binarios formados entre no metales

Prefijo	Significado
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

■ EJERCICIO RESUELTO 2.15

Cómo relacionar los nombres y las fórmulas de compuestos moleculares binarios

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: (a) SO_2 , (b) PCl_5 , (c) N_2O_3 .

SOLUCIÓN

Los compuestos están totalmente formados por no metales, por lo que son moleculares y no iónicos. Si utilizamos los prefijos de la tabla 2.6, tenemos (a) dióxido de azufre, (b) pentacloruro de fósforo, (c) trióxido de dinitrógeno.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula química de (a) tetrabromuro de silicio, (b) dicloruro de diazufre.

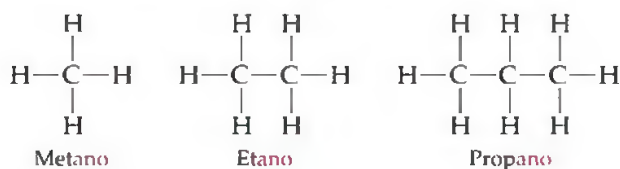
Respuestas: (a) SiBr_4 , (b) S_2Cl_2 .

2.9 ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS SIMPLES

El estudio de los compuestos del carbono se conoce como **química orgánica** y, como mencionamos anteriormente, los compuestos que contienen carbono e hidrógeno, frecuentemente en combinación con oxígeno, nitrógeno u otros elementos, se conocen como *compuestos orgánicos*. En el capítulo 25 estudiaremos con más detalle los compuestos orgánicos y la química orgánica. A lo largo de este libro verá diferentes compuestos orgánicos, muchos de los cuales tienen aplicaciones prácticas o son importantes para la química de sistemas biológicos. Aquí presentamos una breve introducción de algunos de los compuestos orgánicos más sencillos para darle una idea de las fórmulas y nombres de estas moléculas.

Alcanos

Los compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno se conocen como **hidrocarburos**. En la estructura más sencilla de los hidrocarburos, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. Estos compuestos son los **alcanos**. Los tres alcanos más sencillos, que contienen uno, dos o tres átomos de carbono, respectivamente, son el metano (CH_4), el etano (C_2H_6) y el propano (C_3H_8). Las fórmulas estructurales de estos tres alcanos son las siguientes:

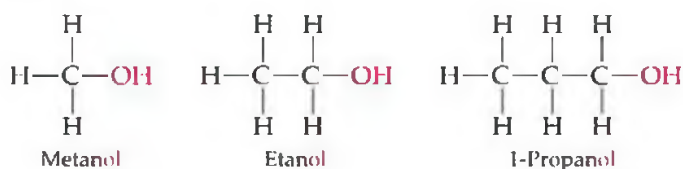


Podemos hacer alcanos más largos añadiendo átomos de carbono al “esqueleto” de la molécula.

Aunque los hidrocarburos son compuestos moleculares binarios, no se nombran como los compuestos inorgánicos binarios (Sección 2.8). En cambio, cada alcano tiene un nombre que termina en *-ano*. El alcano con cuatro átomos de carbono se llama butano. Para alcanos con cinco o más átomos de carbono, los nombres se derivan de los prefijos como los de la tabla 2.6. Por ejemplo, un alcano con ocho átomos de carbono se conoce como *octano* (C_8H_{18}), donde el prefijo *octa-* se combina con la terminación *-ano* para un alcano. La gasolina consiste principalmente en octanos, como veremos en el capítulo 25.

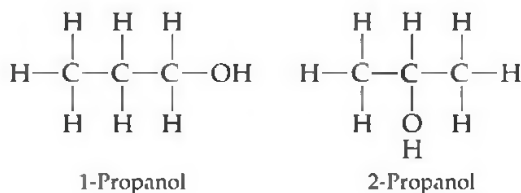
Algunos derivados de los alcanos

Se obtienen otras clases de compuestos orgánicos cuando los átomos de hidrógeno de los alcanos se remplazan por *grupos funcionales*, que son grupos específicos de átomos. Por ejemplo, un **alcohol** se obtiene reemplazando un átomo de H de un alcano por un grupo $-\text{OH}$. El nombre del alcohol se deriva del alcano añadiendo la terminación *-ol*:



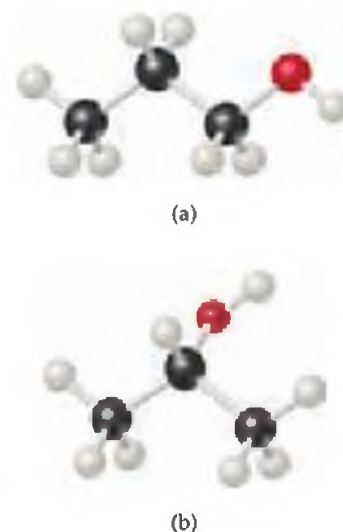
Los alcoholes tienen propiedades muy distintas de las de los alcanos de los que se obtienen dichos alcoholes. Por ejemplo, el metano, etano y propano son gases incoloros bajo condiciones normales, mientras que el metanol, etanol y propanol son líquidos incoloros. En el capítulo 11 explicaremos las razones de estas diferencias en las propiedades.

El prefijo “1” en el nombre 1-propanol indica que el reemplazo del H por OH ocurrió en uno de los átomos de carbono de los “extremos”, y no en el átomo de carbono de “en medio”. Se obtiene un compuesto diferente, conocido como 2-propanol (también llamado alcohol isopropílico), si el grupo funcional OH se une al átomo de carbono de en medio:



Los modelos de esferas y barras para estas dos moléculas aparecen en la figura 2.29 ▶.

Buena parte de la riqueza de la química orgánica se debe a que los compuestos orgánicos pueden formar largas cadenas de enlaces carbono-carbono. La serie de alcanos que comienza con metano, etano y propano, y la serie de alcoholes que comienza con metanol, etanol y propanol pueden, en principio, extenderse tanto como se desee. Las propiedades de los alcanos y los alcoholes cambian a medida que las cadenas crecen. Los octanos, que son alcanos con ocho átomos de carbono, son líquidos en condiciones normales. Si la serie de alcanos se amplía a decenas de miles de átomos de carbono, obtenemos el *polietileno*, una sustancia sólida que se utiliza para fabricar miles de productos plásticos, tales como bolsas plásticas, recipientes para comida y equipo de laboratorio.



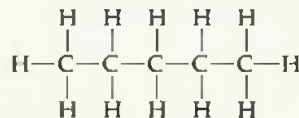
▲ **Figura 2.29** Las dos formas del propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). (a) 1-propanol, en el que el grupo OH se une a uno de los átomos de carbono de los extremos, y (b) 2-propanol, en el que el grupo OH se une al átomo de carbono de en medio.

■ EJERCICIO RESUELTO 2.16 Cómo escribir fórmulas estructurales y moleculares de los hidrocarburos

Considere al alcano conocido como *pentano*. (a) Suponga que los átomos de carbono están en línea recta y escriba una fórmula estructural para el pentano. (b) ¿Cuál es la fórmula molecular del pentano?

SOLUCIÓN

(a) Los alcanos sólo contienen carbono e hidrógeno, y cada átomo de carbono se une a otros cuatro átomos. Debido a que el nombre pentano contiene el prefijo *penta-* (Tabla 2.6), podemos asumir que el pentano contiene cinco átomos de carbono unidos en cadena. Si después unimos suficientes átomos de hidrógeno para lograr cuatro enlaces en cada átomo de carbono, obtenemos la siguiente fórmula estructural:



Esta forma de pentano con frecuencia se conoce como *n*-pentano, donde la *n* significa “normal”, porque los cinco átomos de carbono se encuentran en una línea en la fórmula estructural.

(b) Una vez que escribimos la fórmula estructural, podemos determinar la fórmula molecular contando los átomos presentes. Por lo tanto, la fórmula del *n*-pentano es C_5H_{12} .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El butano es el alcano con cuatro átomos de carbono. (a) ¿Cuál es la fórmula molecular del butano? (b) ¿Cuál es el nombre y la fórmula molecular de un alcohol derivado del butano?

Respuestas: (a) C_4H_{10} , (b) butanol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ o $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Secciones 2.1 y 2.2 Los átomos son los bloques de construcción básicos de la materia. Son las unidades más pequeñas de un elemento que pueden combinarse con otros elementos. Los átomos se componen de partículas aún más pequeñas, llamadas **partículas subatómicas**. Algunas de estas partículas subatómicas están cargadas y siguen el comportamiento usual de las partículas cargadas: las partículas con la misma carga se repelen entre sí, mientras que las partículas con cargas distintas se atraen. En estas secciones consideramos algunos de los experimentos importantes que llevaron al descubrimiento y caracterización de las partículas subatómicas. Los experimentos de Thomson sobre el comportamiento de los **rayos catódicos** en campos magnéticos y eléctricos llevaron al descubrimiento del electrón, y permitieron medir la relación carga-masa. El experimento de la gota de aceite de Millikan determinó la carga del electrón. El descubrimiento de Becquerel de la **radiactividad**, es decir, la emisión espontánea de radiación mediante átomos, proporcionó más evidencia de que el átomo tiene una subestructura. Los estudios de Rutherford de cómo delgadas laminillas de metal dispersan partículas α mostraron que el átomo tiene un **núcleo** denso y con carga positiva.

Sección 2.3 Los átomos tienen un núcleo que contiene **protones** y **neutrones**; los **electrones** se mueven en el espacio que rodea al núcleo. La magnitud de la carga del electrón, $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, se conoce como **carga electrónica**. Las cargas de las partículas generalmente se representan como múltiplos de esta carga; un electrón tiene una carga $1-$, y un protón tiene una carga $1+$. Las masas de los átomos se expresan en términos de **unidades de masa atómica** ($1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$). Las dimensiones de los átomos se expresan en unidades de **angstroms** ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

Los elementos pueden clasificarse según su **número atómico**, el número de protones en el núcleo de un átomo. Todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número atómico. El **número de masa** de un átomo es la suma del número de protones y el número de neutrones. Los átomos del mismo elemento que difieren en el número de masa se conocen como **isótopos**.

Sección 2.4 La escala de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma a un átomo de ^{12}C . El **peso atómico** (masa atómica promedio) de un elemento puede calcularse a partir de las abundancias relativas y las masas de los isótopos de ese elemento. El **espectrómetro de masas** proporciona el medio más directo y exacto de medir experimentalmente los pesos atómicos (y moleculares).

Sección 2.5 La **tabla periódica** es un arreglo de los elementos en orden creciente de su número atómico. Los elementos que presentan propiedades similares se colocan en columnas verticales. Los elementos de una columna se conocen como un **grupo** periódico. Los elementos de una fila horizontal se conocen como un **periodo**. Los **elementos metálicos** (metales), que comprenden la mayoría de los elementos, dominan el lado izquierdo y el medio de la tabla; los **elementos no metálicos** (no metales) se ubican en el

lado superior derecho. Muchos de los elementos que están junto a la línea que separa a los metales de los no metales son **metaloides**.

Sección 2.6 Los átomos pueden combinarse para formar **moléculas**. Los compuestos formados por moléculas (**compuestos moleculares**) generalmente contienen sólo elementos no metálicos. Una molécula que contiene dos átomos es una **molécula diatómica**. La composición de una sustancia está dada por su **fórmula química**. Una sustancia molecular puede representarse con su **fórmula empírica**, la cual proporciona los números relativos de átomos de cada tipo. Sin embargo, en general se representa con su **fórmula molecular**, la cual proporciona el número real de cada tipo de átomo en la molécula. Las **fórmulas estructurales** muestran el orden en que se unen los átomos de una molécula. Los modelos de esferas y barras y los modelos compactos se utilizan con frecuencia para representar moléculas.

Sección 2.7 Los átomos pueden ganar o perder electrones para formar partículas cargadas llamadas **iones**. Los metales tienden a perder electrones y se vuelven iones con carga positiva (**cationes**). Los no metales tienden a ganar electrones y forman iones con carga negativa (**aniones**). Debido a que los **compuestos iónicos** son eléctricamente neutros, y contienen tanto cationes como aniones, generalmente contienen tanto elementos metálicos como no metálicos. Los átomos que están unidos, como en una molécula, pero tienen una carga neta se conocen como **iones poliatómicos**. Las fórmulas químicas utilizadas para los compuestos iónicos son fórmulas empíricas, las cuales pueden escribirse con facilidad si conocemos las cargas de los iones. La carga total positiva de los cationes de un compuesto iónico es igual a la carga total negativa de los aniones.

Sección 2.8 Al conjunto de reglas para nombrar compuestos químicos se le conoce como **nomenclatura química**. En esta sección estudiamos las reglas sistemáticas para nombrar tres clases de sustancias inorgánicas: compuestos iónicos, ácidos y compuestos moleculares binarios. Al nombrar un compuesto iónico, el anión se escribe primero y después el catión. Los cationes formados por átomos metálicos tienen el mismo nombre del metal. Si el metal puede formar cationes con cargas distintas, la carga se proporciona mediante números romanos, dentro de paréntesis. Los aniones monoatómicos tienen nombres que terminan en **-uro**. Los aniones poliatómicos que contienen oxígeno y otro elemento (**oxianiones**) tienen nombres que terminan en **-ato** o **-ito**.

Sección 2.9 La **química orgánica** es el estudio de compuestos que contienen carbono. La clase más sencilla de moléculas orgánicas es la de **hidrocarburos**, los cuales contienen sólo carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos en los que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos se conocen como **alcanos**. Los alcanos tienen nombres que terminan en **-ano**, tal como el metano y el etano. Otros compuestos orgánicos se forman cuando un átomo de H de un hidrocarburo es reemplazado con un grupo funcional. Por

ejemplo, un **alcohol** es un compuesto en el que un átomo de H de un hidrocarburo se reemplaza por un grupo funcional

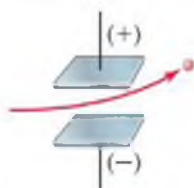
OH. Los alcoholes tienen nombres que terminan en *-ol*, tal como metanol y etanol.

HABILIDADES CLAVE

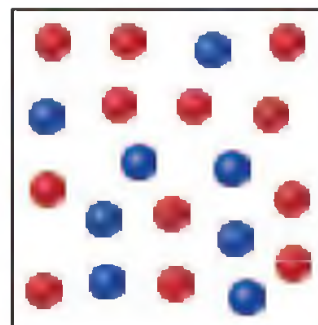
- Describir los postulados básicos de la teoría atómica de Dalton.
- Describir los experimentos clave que originaron el descubrimiento de los electrones y del modelo nuclear del átomo.
- Describir la estructura del átomo en términos de protones, neutrones y electrones.
- Describir la carga eléctrica y la masa relativa de protones, neutrones y electrones.
- Utilizar los símbolos químicos con el número atómico y el número de masa para expresar la composición subatómica de los isótopos.
- Comprender los pesos atómicos y la forma de relacionarlos con la masa de átomos individuales y con su abundancia natural.
- Describir la manera en la que están organizados los elementos en la tabla periódica mediante el número atómico y mediante las similitudes en el comportamiento químico, dando lugar a los periodos y a los grupos.
- Describir las ubicaciones de los metales y los no metales en la tabla periódica.
- Distinguir entre sustancias moleculares y sustancias iónicas en términos de su composición.
- Distinguir entre fórmulas empíricas y fórmulas moleculares.
- Describir la forma en que se utilizan las fórmulas moleculares y las fórmulas estructurales para representar las composiciones moleculares.
- Explicar la manera en que se forman los iones por la pérdida o ganancia de electrones, y utilizar la tabla periódica para predecir las cargas de los iones.
- Escribir las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos, dadas sus cargas.
- Escribir el nombre de un compuesto iónico dada su fórmula química, o escribir la fórmula química dado su nombre.
- Nombrar o escribir las fórmulas químicas para compuestos inorgánicos binarios y para los ácidos.
- Identificar compuestos orgánicos y nombrar alcanos sencillos y alcoholes.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

2.1 Una partícula cargada se mueve entre dos placas cargadas eléctricamente, como aparece a continuación:

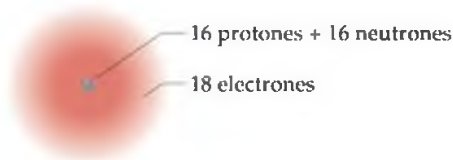


- (a) ¿Por qué se desvía la trayectoria de la partícula cargada?
 (b) ¿Cuál es el signo de la carga eléctrica de la partícula?
 (c) Al incrementarse la carga de las placas, ¿se espera que la desviación se incremente, disminuya o se mantenga igual?
 (d) Si se aumenta la masa de la partícula y se mantiene la misma velocidad, ¿cómo se esperaría que fuera la magnitud de la desviación, que se incremente, disminuya o se mantenga igual? [Sección 2.2]
- 2.2 El siguiente diagrama es una representación de 20 átomos de un elemento ficticio, al cual llamaremos nevadio (Nv). Las esferas rojas son ^{293}Nv , y las esferas azules son ^{295}Nv .
 (a) Si asumimos que esta muestra es estadísticamente representativa del elemento, calcule el porcentaje de abundancia de cada elemento. (b) Si la masa de ^{293}Nv es 293.15 uma y la de ^{295}Nv es 295.15 uma, ¿cuál es el peso atómico del Nv? [Sección 2.4]



2.3 Cuatro de las casillas de la siguiente tabla periódica están coloreadas. ¿Cuáles de éstos son metales y cuáles son no metales? ¿Cuál es un metal alcalinotérreo? ¿Cuál de ellos es un gas noble? [Sección 2.5]

- 2.4 ¿Qué representa el siguiente dibujo, un átomo neutro o un ion? Escriba su símbolo químico completo incluyendo el número de masa, el número atómico y la carga neta (si la tiene). [Secciones 2.3 y 2.7]



- 2.5 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa de mejor manera un compuesto iónico, y cuál representa uno molecular? Explique su respuesta. [Secciones 2.6 y 2.7]



(i)



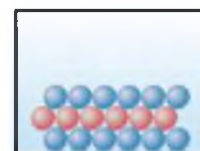
(ii)

- 2.6 Escriba la fórmula química para el siguiente compuesto. ¿Es un compuesto iónico o molecular? Escriba el nombre del compuesto. [Secciones 2.6 y 2.8]



- 2.7 Cinco de las casillas en la siguiente tabla periódica están coloreadas. Prediga la carga en el ion asociado con cada uno de los elementos. [Sección 2.7]

- 2.8 El siguiente diagrama representa un compuesto iónico en el que las esferas rojas representan cationes y las esferas azules representan aniones. ¿Cuál de las siguientes fórmulas es consistente con el dibujo: KBr , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$? Escriba el nombre del compuesto. [Sección 2.7 y 2.8]



EJERCICIOS

Teoría atómica y el descubrimiento de la estructura atómica

- 2.9 ¿Cómo explica la teoría atómica de Dalton el hecho de que cuando descomponemos 1.000 g de agua en sus elementos, obtenemos 0.111 g de hidrógeno y 0.889 g de oxígeno, independientemente de la fuente de la que proviene el agua?
- 2.10 El sulfuro de hidrógeno está formado por dos elementos: hidrógeno y azufre. En un experimento, descomponemos por completo 6.500 g de sulfuro de hidrógeno en sus elementos. (a) Si obtenemos 0.384 g de hidrógeno en este experimento, ¿cuántos gramos de azufre se deben obtener? (b) ¿Cuál es la ley fundamental que demuestra este experimento? (c) ¿Cómo explicamos esta ley mediante la teoría atómica de Dalton?
- 2.11 Un químico descubre que 30.82 g de nitrógeno reaccionarán con 17.60 g, 35.20 g, 70.40 g o 88.00 g de oxígeno para formar cuatro compuestos diferentes. (a) Calcule la masa de oxígeno por gramo de nitrógeno en cada compuesto. (b) ¿De qué manera los resultados del inciso (a) fundamentan la teoría atómica de Dalton?
- 2.12 En una serie de experimentos, un químico preparó tres compuestos diferentes que contienen solamente yodo y

flúor, y determinó la masa de cada elemento en los compuestos:

Compuesto	Masa del yodo (g)	Masa del flúor (g)
1	4.75	3.56
2	7.64	3.43
3	9.41	9.86

(a) Calcule la masa de flúor por gramo de yodo en cada compuesto. (b) ¿De qué manera los resultados del inciso (a) fundamentan la teoría atómica?

- 2.13 Haga un resumen de la evidencia utilizada por J. J. Thomson para argumentar que los rayos catódicos constan de partículas de carga negativa.
- 2.14 Una partícula desconocida se mueve entre dos placas cargadas eléctricamente, como muestra la figura 2.8. Su ruta es desviada en la dirección opuesta por una partícula de

magnitud más pequeña que la de una partícula beta. ¿Qué puede concluir con respecto a la carga y a la masa de esta partícula desconocida?

- 2.15** (a) La figura 2.5 muestra el aparato utilizado en el experimento de Millikan de la gota de aceite con la placa cargada positivamente sobre la placa cargada negativamente. ¿Cuál cree que sería el efecto sobre la velocidad de las gotas de aceite que descienden si invertimos la carga de las placas (la placa negativa sobre la positiva)? (b) En esta original serie de experimentos, Millikan midió la carga en 58 gotas de aceite separadas. ¿Cómo supone que eligió tantas gotas antes de lograr sus conclusiones finales?
- 2.16** Millikan determinó la carga del electrón estudiando las cargas estáticas de las gotas de aceite que caen en un campo eléctrico. Un estudiante llevó a cabo este experimento uti-

lizando varias gotas de aceite para sus mediciones y calculó la carga de las gotas. Y obtuvo los siguientes datos:

Gota	Carga calculada (C)
A	1.60×10^{-19}
B	3.15×10^{-19}
C	4.81×10^{-19}
D	6.31×10^{-19}

- (a) ¿Cuál es la importancia del hecho de que las gotas portaran cargas diferentes? (b) ¿A qué conclusión puede llegar el estudiante a partir de estos datos, con respecto a la carga del electrón? (c) ¿Qué valor (y con cuántas cifras significativas) debería reportar para la carga electrónica?

La visión moderna de la estructura atómica; pesos atómicos

- 2.17** El radio de un átomo de criptón (Kr) es de alrededor de 1.9 Å. (a) Expresé esta distancia en nanómetros (nm) y en picómetros (pm). (b) ¿Cuántos átomos de criptón se tienen que alinear para ocupar una longitud de 1.0 mm? (c) Si asumimos que el átomo tiene la forma de una esfera, cuál es el volumen en cm^3 de un solo átomo de Kr?

- 2.18** Un átomo de estaño (Sn) tiene un diámetro de alrededor de 2.8×10^{-8} cm. (a) ¿Cuál es el radio de un átomo de estaño en angstroms (Å) y en metros (m)? (b) ¿Cuántos átomos de Sn tendríamos que alinear para ocupar una distancia de 6.0 μm ? (c) Si asumimos que un átomo de estaño tiene forma esférica, ¿cuál sería el volumen en m^3 de un solo átomo?

- 2.19** Responda a las siguientes preguntas sin consultar la tabla 2.1: (a) ¿Cuáles son las principales partículas subatómicas que forman un átomo? (b) ¿Cuál es la carga relativa (en múltiplos de la carga electrónica) de cada una de las partículas? (c) ¿Cuál de las partículas es la de mayor cantidad de masa? (d) ¿Cuál es la de menor masa?

- 2.20** Determine si cada una de las siguientes afirmaciones es falsa o verdadera. Si es falsa, corrijala para hacerla verdadera: (a) el núcleo tiene la mayor cantidad de masa y además representa la mayor parte de volumen del átomo; (b) cada átomo de un elemento dado tiene el mismo número de protones; (c) el número de electrones en un átomo es igual al número de neutrones en él; (d) los protones en el núcleo de un átomo de helio están unidos mediante una fuerza llamada fuerza nuclear fuerte.

- 2.21** (a) Defina el número atómico y el número de masa. (b) ¿Cuál de éstos puede variar sin modificar la identidad del elemento?

- 2.22** (a) ¿Cuál de los dos siguientes son isótopos del mismo elemento: $^{31}_{15}\text{X}$, $^{32}_{15}\text{X}$? (b) ¿Cuál es la identidad del elemento cuyos isótopos ha seleccionado?

- 2.23** ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en los siguientes átomos: (a) $^{40}_{18}\text{Ar}$, (b) $^{65}_{30}\text{Zn}$, (c) $^{70}_{31}\text{Ga}$, (d) $^{80}_{35}\text{Br}$, (e) $^{184}_{74}\text{W}$, (f) $^{243}_{95}\text{Am}$?

- 2.24** Cada uno de los siguientes isótopos se emplea en medicina. Indique el número de protones y neutrones en cada isótopo (a) fósforo-32, (b) cromo-51, (c) cobalto-60, (d) tecnecio-99, (e) yodo-131, (f) talio-201.

- 2.25** Complete los espacios en la siguiente tabla, asuma que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	^{52}Cr			
Protones		25		82
Neutrones		30	64	
Electrones			48	86
No. de masa				222
				207

- 2.26** Complete los espacios de la siguiente tabla, asuma que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	^{65}Zn			
Protones		44		92
Neutrones		57	49	
Electrones			38	47
No. de masa				108
				235

- 2.27** Escriba el símbolo correcto, tanto su superíndice como su subíndice, para cada uno de los siguientes. Si es necesario, utilice la lista de elementos dentro de la portada: (a) el isótopo del platino que contiene 118 neutrones, (b) el isótopo del criptón con número de masa 84, (c) el isótopo de arsénico

con número de masa 75, (d) el isótopo de magnesio que tiene el mismo número de protones y de neutrones.

- 2.28 Una de las formas mediante las cuales se puede comprender la evolución de la Tierra como planeta es mediante la medición de la cantidad de ciertos isótopos en las rocas. Una cantidad medida recientemente es la relación de ^{129}Xe a ^{130}Xe en algunos minerales. ¿De qué manera estos dos isótopos difieren entre sí? ¿En cuáles aspectos son iguales?
- 2.29 (a) ¿Cuál es el isótopo utilizado como estándar para establecer la escala de la masa atómica? (b) El peso atómico del boro se informó como 10.81, sin embargo ningún átomo de boro tiene una masa igual a 10.81 uma. Explique.
- 2.30 (a) ¿Cuál es la masa en uma de un átomo de carbono-12? (b) ¿Por qué el peso atómico del carbono se informó con un valor de 12.011 en la tabla de elementos y en la tabla periódica que se encuentra en la parte interior de la portada de este libro?
- 2.31 Sólo dos isótopos de cobre se presentan de manera natural, ^{63}Cu (masa atómica = 62.9296 uma; abundancia 69.17%) y ^{65}Cu (masa atómica = 64.9278 uma; abundancia 30.83%). Calcule el peso atómico (masa atómica promedio) del cobre.
- 2.32 El rubidio tiene dos isótopos que se presentan de manera natural, rubidio-85 (masa atómica = 84.9118 uma; abundancia = 72.15%) y rubidio-87 (masa atómica = 86.9092 uma; abundancia = 27.85%). Calcule el peso atómico del rubidio.
- 2.33 (a) ¿De qué manera fundamental se relaciona la espectrometría de masas con los experimentos de rayos catódicos de Thomson (Figura 2.4)? (b) ¿Qué significan los rótulos de los ejes de un espectro de masa? (c) Para medir el espectro de masa de un átomo, éste primero debe perder uno o más electrones. ¿Por qué razón?

- 2.34 (a) Uno de los componentes del espectrómetro de masas de la figura 2.13 es un imán. ¿Cuál es el propósito del imán? (b) El peso atómico del Cl es 35.5 uma. Sin embargo, el espectro de masa del Cl (Figura 2.14) no muestra el pico de dicha masa. Explique. (c) Un espectro de masa de átomos de fósforo (P) muestra solamente un pico en la masa de 31. ¿Qué puede concluir a partir de esta observación?

- 2.35 El magnesio tiene los siguientes isótopos que se presentan de manera natural con la siguiente abundancia:

Isótopo	Abundancia	Masa atómica (uma)
^{24}Mg	78.99%	23.98504
^{25}Mg	10.00%	24.98584
^{26}Mg	11.01%	25.98259

- (a) ¿Cuál es la masa atómica promedio del Mg? (b) Trace el espectro de masa del Mg.

- 2.36 La espectrometría de masas se aplica con mayor frecuencia en moléculas más que en átomos. En el capítulo 3 veremos que el *peso molecular* de una molécula es la suma de los pesos atómicos de los átomos en la molécula. El espectro de masa del H_2 se toma bajo condiciones que previenen la descomposición en átomos de H. Los dos isótopos de hidrógeno que se presentan en la naturaleza son ^1H (masa atómica = 1.00783 uma; abundancia 99.9885%) y ^2H (masa atómica = 2.01410 uma; abundancia 0.0115%). (a) ¿Cuántos picos tendrá el espectro de masa? (b) Indique las masas atómicas relativas de cada uno de estos picos. (c) ¿Cuál de estos picos será el más grande, y cuál será el más pequeño?

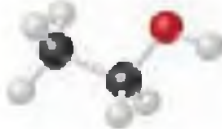
La tabla periódica; moléculas y iones

- 2.37 Para cada uno de los siguientes elementos, escriba su símbolo químico, localícelo en la tabla periódica e indique si es un metal, metaloide o no metal; (a) cromo, (b) helio, (c) fósforo, (d) zinc, (e) magnesio, (f) bromo, (g) arsénico.
- 2.38 Localice cada uno de los siguientes elementos en la tabla periódica; indique si es un metal, metaloide o no metal; y escriba el nombre del elemento: (a) Ca, (b) Ti, (c) Ga, (d) Th, (e) Pt, (f) Se, (g) Kr.
- 2.39 Para cada uno de los siguientes elementos, escriba su símbolo químico, determine el nombre del grupo al cual pertenece (Tabla 2.3), e indique si es un metal, metaloide o no metal: (a) potasio, (b) yodo, (c) magnesio, (d) argón, (e) azufre.
- 2.40 Los elementos del grupo 4A muestran un cambio interesante en las propiedades al recorrerlos de arriba hacia abajo. Escriba el nombre y el símbolo químico de cada elemento del grupo, e indique si es un no metal, metaloide o metal.
- 2.41 ¿Qué podemos indicar respecto a un compuesto cuando sabemos la fórmula empírica? ¿Qué información adicional obtenemos mediante la fórmula molecular?, ¿y mediante la fórmula estructural? Explique cada caso.
- 2.42 Dos compuestos tienen la misma fórmula empírica. Una de las sustancias es un gas, la otra es un líquido viscoso. ¿Cómo es posible que dos sustancias con la misma fórmula empírica tengan propiedades marcadamente diferentes?
- 2.43 Escriba la fórmula empírica que corresponde a cada una de las siguientes fórmulas moleculares: (a) Al_2Br_6 , (b) C_8H_{10} , (c) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, (d) P_4O_{10} , (e) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, (f) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$.
- 2.44 Determine las fórmulas moleculares y empíricas de las sustancias siguientes: (a) El disolvente orgánico *benceno*, el cual tiene seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno; (b) el compuesto *tetracloruro de silicio*, el cual tiene un átomo de silicio y cuatro átomos de cloro, y se emplea para fabricar chips de computadora; (c) la sustancia reactiva *di-borano*, el cual tiene dos átomos de boro y seis átomos de hidrógeno; (d) el azúcar llamada *glucosa*, la cual tiene seis átomos de carbono, 12 átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno.
- 2.45 ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en cada uno de los siguientes compuestos: (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (b) $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (c) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$?
- 2.46 ¿Cuántos átomos de los indicados están representados en cada fórmula química: (a) átomos de carbono en $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$, (b) átomos de oxígeno en $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, (c) átomos de hidrógeno en $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$?

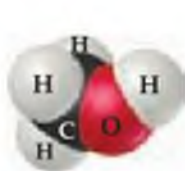
- 2.47** Escriba las fórmulas moleculares y estructurales para los compuestos representados por los siguientes modelos moleculares:



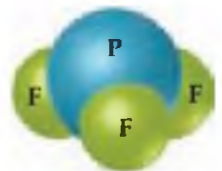
(a)



(b)

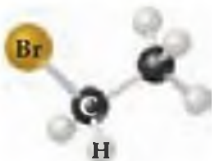


(c)

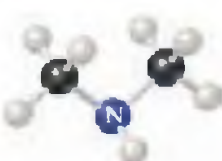


(d)

- 2.48** Escriba las fórmulas moleculares y estructurales para los compuestos representados por los siguientes modelos:



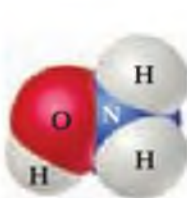
(a)



(b)



(c)



(d)

- 2.49** Complete los espacios de la siguiente tabla:

Símbolo	$^{59}\text{Co}^{3+}$			
Protones		34	76	80
Neutrones		46	116	120
Electrones		36		78
Carga neta			2+	

- 2.50** Complete los espacios de la siguiente tabla:

Símbolo	$^{31}\text{P}^{3-}$			
Protones		35	49	
Neutrones		45	66	118
Electrones			46	76
Carga neta		1-		3+

- 2.51** Cada uno de los siguientes elementos es capaz de formar un ion en reacciones químicas. Consulte la tabla periódica y prediga la carga del ion más estable de cada uno: (a) Mg, (b) Al, (c) K, (d) S, (e) F.

- 2.52** Utilizando la tabla periódica, prediga las cargas de los iones de los siguientes elementos: (a) Ga, (b) Sr, (c) As, (d) Br, (e) Se.

- 2.53** Mediante el uso de la tabla periódica como guía, prediga la forma química y el nombre del compuesto formado por los siguientes elementos: (a) Ca y F, (b) Li y H, (c) Al y I, (d) K y S.

- 2.54** La carga más común asociada con la plata en sus compuestos es 1+. Indique las fórmulas químicas que esperaría para los compuestos formados entre Ag y (a) yodo, (b) azufre, (c) flúor.

- 2.55** Prediga la fórmula química del compuesto iónico formado por (a) Ca^{2+} y Br^- , (b) K^+ y CO_3^{2-} , (c) Al^{3+} y CH_3COO^- , (d) NH_4^+ y SO_4^{2-} , (e) Mg^{2+} y PO_4^{3-} .

- 2.56** Prediga las fórmulas químicas de los compuestos formados por los siguientes pares de iones: (a) Cu^{2+} y Br^- , (b) Fe^{3+} y O^{2-} , (c) Hg_2^{2+} y CO_3^{2-} , (d) Ca^{2+} y AsO_4^{3-} , (e) NH_4^+ y CO_3^{2-} .

- 2.57** Escriba la fórmula y complete la tabla para los compuestos iónicos formados por cada par de cationes y de aniones, como se puede apreciar en el primer par.

Ion	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Fe^{3+}
Cl^-	KCl			
OH^-				
CO_3^{2-}				
PO_4^{3-}				

- 2.58** Escriba la fórmula y complete la tabla para los compuestos iónicos formados por cada par de cationes y de aniones, como se puede apreciar en el primer par.

Ion	Na^+	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}
O^{2-}	Na_2O			
NO_3^-				
SO_4^{2-}				
AsO_4^{3-}				

- 2.59** Prediga para cada uno de los siguientes compuestos si es molecular o iónico: (a) B_2H_6 , (b) CH_3OH , (c) LiNO_3 , (d) Sc_2O_3 , (e) CsBr , (f) NOCl , (g) NF_3 , (h) Ag_2SO_4 .

- 2.60** ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos y cuáles son moleculares? (a) PF_5 , (b) NaI , (c) SnI_2 , (d) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (e) FeCl_3 , (f) LaP , (g) CoCO_3 , (h) N_2O_4 .

Nomenclatura de compuestos inorgánicos; moléculas orgánicas

- 2.61** Escriba la fórmula química de los siguientes iones: (a) ion clorito, (b) ion cloruro, (c) ion clorato, (d) ion perclorato, (e) ion hipoclorito.
- 2.62** El selenio, un elemento nutricional necesario en pequeñas cantidades, forma compuestos análogos al azufre. Escriba el nombre de los siguientes iones: (a) SeO_4^{2-} , (b) Se^{2-} , (c) HSe^- , (d) HSeO_3^- .
- 2.63** Escriba los nombres y las cargas del catión y el anión en cada uno de los siguientes compuestos: (a) CaO , (b) Na_2SO_4 , (c) KClO_4 , (d) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, (e) $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- 2.64** Escriba los nombres y las cargas del catión y el anión en cada uno de los siguientes compuestos: (a) CuS , (b) Ag_2SO_4 , (c) $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$, (d) $\text{Co}(\text{OH})_2$, (e) PbCO_3 .
- 2.65** Escriba el nombre de los siguientes compuestos iónicos: (a) MgO , (b) AlCl_3 , (c) Li_3PO_4 , (d) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, (e) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (f) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, (g) $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, (h) $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, (i) K_2CrO_4 , (j) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 2.66** Escriba el nombre de los siguientes compuestos iónicos: (a) K_2O , (b) NaClO_2 , (c) $\text{Sr}(\text{CN})_2$, (d) $\text{Co}(\text{OH})_2$, (e) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, (f) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, (g) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, (h) NaH_2PO_4 , (i) KMnO_4 , (j) $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 2.67** Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: (a) hidróxido de aluminio, (b) sulfato de potasio, (c) óxido de cobre(I), (d) nitrato de zinc, (e) bromuro de mercurio(II), (f) carbonato de hierro(III), (g) hipobromito de sodio.
- 2.68** Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos iónicos: (a) fosfato de sodio, (b) nitrato de zinc, (c) bromato de bario, (d) perclorato de hierro(II), (e) hidrógeno carbonato de cobalto(II), (f) acetato de cromo(III), (g) dicromato de potasio.
- 2.69** Escriba el nombre o la fórmula química, lo que sea apropiado, de cada uno de los siguientes ácidos: (a) HBrO_3 , (b) HBr , (c) H_3PO_4 , (d) ácido hipocloroso, (e) ácido yódico, (f) ácido sulfuroso.
- 2.70** Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada uno de los siguientes ácidos: (a) ácido bromhídrico, (b) ácido sulfhídrico, (c) ácido nitroso, (d) H_2CO_3 , (e) HClO_3 , (f) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
- 2.71** Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada una de las siguientes sustancias moleculares binarias: (a) SF_6 , (b) IF_5 , (c) XeO_3 , (d) tetróxido de dinitrógeno, (e) cianuro de hidrógeno, (f) hexasulfuro de tetrafósforo.
- 2.72** Los óxidos de nitrógeno son componentes muy importantes en la contaminación del aire urbano. Escriba el nombre de cada uno de los siguientes compuestos: (a) N_2O , (b) NO , (c) NO_2 , (d) N_2O_5 , (e) N_2O_4 .
- 2.73** Escriba la fórmula química de cada una de las sustancias mencionadas, de acuerdo con la siguiente descripción (utilice el interior de la portada del libro para localizar los símbolos de los elementos que no conozca). (a) El carbonato de zinc se puede calentar para formar óxido de zinc y dióxido de carbono. (b) Cuando se trata con ácido fluorhídrico, el dióxido de silicio forma tetrafluoruro de silicio y agua. (c) El dióxido de azufre reacciona con agua para formar ácido sulfuroso. (d) La sustancia trihidruro de fósforo, comúnmente llamada fosfina, es un gas tóxico. (e) El ácido perclórico reacciona con cadmio para formar perclorato de cadmio. (f) El bromuro de vanadio(III) es un sólido colorido.
- 2.74** Suponga que encuentra los siguientes enunciados durante su lectura. ¿Cuál es la fórmula de cada una de las sustancias mencionadas? (a) El hidrógeno carbonato de sodio se utiliza como desodorante. (b) El hipoclorito de calcio se utiliza en algunas disoluciones blanqueadoras. (c) El cianuro de hidrógeno es un gas muy venenoso. (d) El hidróxido de magnesio se emplea como purgante. (e) El fluoruro de estaño(II) se utiliza como aditivo de fluoruro en pastas dentales. (f) Cuando el sulfuro de cadmio se trata con ácido sulfúrico, se libera sulfuro de hidrógeno gaseoso.
- 2.75** (a) ¿Qué es un hidrocarburo? (b) El butano es el alcano que tiene una cadena de cuatro átomos de carbono. Escriba la fórmula estructural de este compuesto, y determine sus fórmulas molecular y empírica.
- 2.76** (a) ¿Qué terminación se emplea para nombrar a los alcanos? (b) El hexano es un alcano cuya fórmula contiene todos los átomos de carbono en una cadena recta. Esquematice la fórmula estructural de este compuesto, y determine sus fórmulas molecular y empírica. (Sugerencia: tal vez necesite consultar la tabla 2.6).
- 2.77** (a) ¿Qué es un grupo funcional? (b) ¿Qué grupo funcional caracteriza a un alcohol? (c) ¿Con referencia al ejercicio 2.75, escriba una fórmula estructural para el 1-butanol, el alcohol derivado del butano, sustituyendo el grupo funcional en uno de los átomos de carbono terminal.
- 2.78** (a) ¿Qué tienen en común el etano y el etanol? (b) ¿En qué se diferencia el 1-propanol del propano?

EJERCICIOS ADICIONALES

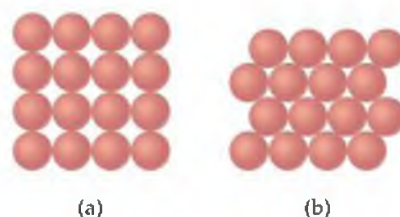
- 2.79 ¿Describa una contribución importante a la ciencia hecha por cada uno de los científicos que aparecen a continuación: (a) Dalton, (b) Thomson, (c) Millikan, (d) Rutherford.
- 2.80 ¿Cómo interpretó Rutherford las siguientes observaciones durante el experimento de dispersión de partículas α ? (a) La mayoría de las partículas α no se desviaron de manera considerable al pasar a través de la laminilla de oro. (b) Unas cuantas partículas α se desviaron con ángulos muy grandes. (c) ¿Qué diferencias esperaría encontrar si se emplea una laminilla de berilio en lugar de una laminilla de oro en el experimento de la dispersión de partículas α ?
- 2.81 Suponga que un científico repite el experimento de la gota de aceite de Millikan, pero reporta las cargas de las gotas con una unidad inusual (e imaginaria) llamada *warmomb* (wa). Obtiene los siguientes datos para cuatro de las gotas:

Gota	Carga calculada (wa)
A	3.84×10^{-8}
B	4.80×10^{-8}
C	2.88×10^{-8}
D	8.64×10^{-8}

- (a) Si todas las gotas tuvieran el mismo tamaño, cuál de ellas caería con mayor lentitud a través del aparato? (b) A partir de estos datos, ¿cuál es la mejor opción para la carga del electrón en warmombs? (c) Basado en su respuesta en el inciso (b), ¿cuántos electrones existen en cada una de las gotas? (d) ¿Cuál es el factor de conversión entre warmombs y coulombs?
- 2.82 La abundancia natural del ^3He es 0.000137%. (a) ¿Cuántos protones, neutrones y electrones existen en un átomo de ^3He ? (b) De acuerdo con la suma de las masas de sus partículas subatómicas, ¿de cuál esperamos que tenga mayor masa, de un átomo de ^3He o de un átomo de ^3H (al cual llamamos también *tritio*)? (c) De acuerdo con su respuesta del inciso (b), ¿cuál tendría que ser la precisión de un espectrómetro de masas que sea capaz de diferenciar entre picos que se deben a $^3\text{He}^+$ y $^3\text{H}^+$?
- 2.83 Una partícula α es el núcleo de un átomo de ^4He . (a) ¿Cuántos protones y neutrones existen en una partícula α ? (b) ¿Cuál fuerza mantiene a los protones y a los neutrones juntos en una partícula α ? (c) ¿Cuál es la carga de una partícula α en unidades de carga electrónica? (d) La relación carga-masa de una partícula α es $4.8224 \times 10^4 \text{ C/g}$. Según la carga de la partícula, calcule su masa en gramos y en una. (e) Mediante los datos de la tabla 2.1, compare su respuesta en el inciso (d) con la suma de las masas de las partículas subatómicas individuales. ¿Podría explicar la diferencia en las masas? (si no es así, explicaremos dichas diferencias de masas más adelante en el capítulo 21).
- 2.84 Un cubo de oro de 1.00 cm por lado tiene una masa de 19.3 g. Un solo átomo de oro tiene una masa de 197.0 uma. (a) ¿Cuántos átomos de oro hay en el cubo? (b) A partir de

la información dada, estime el diámetro en Å de un solo átomo de oro. (c) ¿Cuáles fueron las suposiciones que hizo para llegar a la respuesta del inciso (b)?

- 2.85 El diámetro de un átomo de rubidio es de 4.95 Å. Consideraremos dos formas de colocar los átomos sobre una superficie. En el arreglo A, todos los átomos están alineados uno arriba del otro. Al arreglo B se le llama *arreglo empacado*, debido a que los átomos se colocan en las “depresiones” formadas por la línea previa de átomos:



- (a) De acuerdo con el arreglo A, ¿cuántos átomos de Rb se pueden colocar en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado? (b) ¿Cuántos átomos de Rb se podrían colocar en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado, según el arreglo B? (c) ¿Cuál es el factor de aumento en el número de átomos en la superficie al pasar al arreglo B desde el arreglo A? Si nos extendemos a tres dimensiones, ¿qué arreglo provocará una mayor densidad para el metal Rb?
- 2.86 (a) Suponiendo las dimensiones del núcleo y del átomo de la figura 2.12, ¿cuál es la fracción del volumen del átomo ocupado por el núcleo? (b) Utilizando la masa del protón de la tabla 2.1 y con la suposición de que su diámetro es $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}$, calcule la densidad de un protón en g/cm^3 .
- 2.87 Identifique el elemento representado por cada uno de los siguientes símbolos y escriba el número de protones y neutrones en cada uno: (a) $^{33}_{15}\text{X}$, (b) $^{127}_{53}\text{X}$, (c) $^{153}_{63}\text{X}$, (d) $^{209}_{83}\text{X}$.
- 2.88 El elemento oxígeno tiene tres isótopos que se encuentran en la naturaleza, con 8, 9 y 10 neutrones en el núcleo, respectivamente. (a) ¿Escriba los símbolos químicos completos para estos tres isótopos. (b) Describa las similitudes y las diferencias entre los tres tipos de átomos de oxígeno.
- 2.89 Utilice la ley de Coulomb, $F = kQ_1Q_2/d^2$, para calcular la fuerza eléctrica en un electrón ($Q = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$) ejercida por un protón si las partículas están separadas por una longitud de $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$. La constante k en la ley de Coulomb es de $9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$ (la unidad abreviada N es el Newton, la unidad SI para la fuerza).
- 2.90 El plomo (Pb) cuenta con cuatro isótopos que se presentan de manera natural, cuyas masas atómicas son 203.97302, 205.97444, 206.97587 y 207.97663 uma. La abundancia relativa de estos cuatro isótopos es 1.4, 24.1, 22.1 y 52.4% respectivamente. A partir de estos datos, calcule el peso atómico del plomo.

2.91 El Galio (Ga) cuenta con dos isótopos que se presentan de manera natural, cuyas masas son de 68.926 y 70.925 uma. (a) ¿Cuántos protones y neutrones hay en el núcleo de cada isótopo? Escriba el símbolo atómico completo para cada uno, indicando el número y masa atómica. (b) La masa atómica promedio del Ga es 69.72 uma. Calcule la abundancia de cada isótopo.

2.92 Partiendo de una referencia confiable como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* o <http://www.webelements.com>, encuentre la siguiente información acerca del níquel: (a) el número de isótopos conocidos, (b) las masas atómicas (en umas) y la abundancia natural de los cinco isótopos más abundantes.

2.93 Existen dos tipos de isótopos diferentes para el átomo de bromo. Bajo condiciones normales, este elemento forma moléculas Br_2 (Figura 2.19), y la masa de una molécula de Br_2 es la suma de las masas de los dos átomos en la molécula. El espectro de masa de Br_2 consta de tres picos:

Masa (uma)	Tamaño relativo
157.836	0.2569
159.834	0.4999
161.832	0.2431

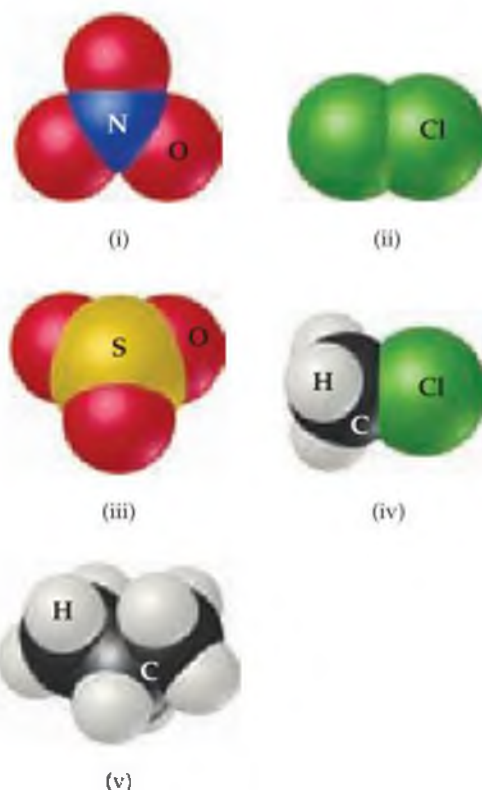
(a) ¿Cuál es el origen de cada pico (a cuál isótopo pertenece)? (b) ¿Cuál es la masa de cada isótopo? (c) Determine la masa molecular promedio de una molécula de Br_2 . (d) Determine la masa atómica promedio de un átomo de bromo. (e) Calcule las abundancias de los dos isótopos.

2.94 En la espectrometría de masas es común asumir que la masa de un catión es igual a la del átomo del que proviene. (a) Utilizando los datos de la tabla 2.1, determine el número de cifras significativas que tendrían que informarse para que la diferencia entre las masas de ^1H y $^1\text{H}^+$ sea significativa. (b) ¿Qué porcentaje de la masa de un átomo de ^1H representa el electrón?

2.95 De la siguiente lista de elementos: Ar, H, Ga, Al, Ca, Br, Ge, K, O, elija el más apropiado para cada descripción. Utilice cada elemento sólo una vez: (a) un metal alcalino, (b) un metal alcalinotérreo, (c) un gas noble, (d) un halógeno, (e) un metaloide, (f) un no metal ubicado en el grupo 1A, (g) un metal que forma un ion $3+$, (h) un no metal que forma un ion $2-$, (i) un elemento similar al aluminio.

2.96 Los primeros átomos de seaborgio (Sg) fueron identificados en 1974. El isótopo de vida más prolongada del Sg tiene el número de masa 266. (a) ¿Cuántos protones, electrones y neutrones hay en un átomo de ^{266}Sg ? (b) Los átomos de Sg son muy inestables, y por lo tanto es muy difícil estudiar las propiedades de este elemento. Según la posición del Sg en la tabla periódica, ¿qué elemento es el más similar de acuerdo con sus propiedades químicas?

2.97 A partir de las estructuras moleculares que se muestran, identifique la que corresponde a cada una de las especies siguientes: (a) cloro gaseoso; (b) propano, (c) ion nitrato, (d) trióxido de azufre; (e) cloruro de metilo, CH_3Cl .



2.98 Escriba el nombre de cada uno de los siguientes óxidos. Si asumimos que los compuestos son iónicos, ¿qué carga está asociada al elemento metálico en cada caso? (a) NiO , (b) MnO_2 , (c) Cr_2O_3 , (d) MoO_3 .

2.99 La fórmula molecular del ácido yódico es HIO_3 . Escriba las fórmulas de los siguientes: (a) el anión yodato, (b) el anión peryodato, (c) el anión hipoyodito, (d) ácido hipoyodoso (e) el ácido peryódico.

2.100 Con frecuencia, los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica forman oxianiones con la misma fórmula general. A los aniones también se les nombra de manera similar. De acuerdo con estas mismas observaciones, sugiera la fórmula química o nombre, según se requiera, para cada uno de los siguientes iones: (a) BrO_4^- , (b) SeO_3^{2-} , (c) ion arsenato, (d) ion hidrógeno telurato.

2.101 El ácido carbónico se presenta en bebidas carbonatadas. Cuando reacciona con hidróxido de litio produce carbonato de litio. El carbonato de litio se emplea para tratar la depresión y el desorden bipolar. Escriba las fórmulas químicas del ácido carbónico, el hidróxido de litio y el carbonato de litio.

2.102 Escriba los nombres químicos para cada uno de los siguientes compuestos conocidos: (a) NaCl (sal de mesa), (b) NaHCO_3 (polvo para hornear), (c) NaClO (en muchos blanqueadores), (d) NaOH (sosa cáustica), (e) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (sales aromáticas), (f) CaSO_4 (yeso de París).

2.103 Muchas sustancias conocidas tienen nombres comunes no sistemáticos. Para cada uno de los siguientes, escriba el nombre sistemático correcto: (a) sal nitro, KNO_3 , (b) sosa

comercial, Na_2CO_3 , (c) cal viva, CaO , (d) ácido muriático, HCl , (e) sales de Epsom, MgSO_4 , (f) leche de magnesia, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

- 2.104** Muchos iones y compuestos tienen nombres muy similares, y existen muchas posibilidades de confundirlos. Escriba las fórmulas químicas correctas para distinguir entre (a) sulfuro de calcio e hidrógeno sulfuro de calcio, (b) ácido bromhídrico y ácido brómico, (c) nitruro de aluminio y nitrato de aluminio, (d) óxido de hierro(II) y óxido de hierro(III), (e) amoníaco y ion amonio, (f) sulfito de potasio y bisulfito de potasio, (g) cloruro mercuroso y cloruro mercúrico, (h) ácido clórico y ácido perclórico.
- 2.105** El compuesto *ciclohexano* es un alcano en el que los seis átomos de carbono forman un anillo. La fórmula estructural parcial del compuesto es como la siguiente:



(a) Complete la fórmula estructural del ciclohexano. (b) ¿La fórmula molecular para el ciclohexano es la misma que para el *n*-hexano, en el cual los átomos de carbono se encuentran en línea recta? Si es posible, comente respecto a la fuente de alguna de las diferencias. (c) Proponga una fórmula estructural para el *ciclohexanol*, el alcohol derivado del ciclohexano.

- 2.106** La tabla periódica ayuda en la organización de los elementos de acuerdo con su comportamiento químico. Como un ejercicio en clase o como un ensayo corto, describa cómo está organizada la tabla y mencione todas las maneras en las que cada elemento se relaciona con sus propiedades químicas y físicas.

ESTEQUIOMETRÍA: CÁLCULOS CON FÓRMULAS Y ECUACIONES QUÍMICAS



CARAMELIZACIÓN DEL AZÚCAR.

Los cambios importantes en la apariencia de los compuestos son indicios de reacciones químicas. Aquí, el calentamiento prolongado de la sacarosa, el azúcar de mesa común, produce caramelo.

A CONTINUACIÓN...

- | | |
|--|--|
| <p>3.1 Ecuaciones químicas
Comenzaremos por considerar cómo podemos utilizar las fórmulas químicas para escribir ecuaciones que representen reacciones químicas.</p> <p>3.2 Algunos patrones sencillos de reactividad química
Después analizaremos algunas reacciones químicas sencillas: <i>reacciones de combinación</i>, <i>reacciones de descomposición</i> y <i>reacciones de combustión</i>.</p> <p>3.3 Pesos formularios
Podremos obtener información cuantitativa de las fórmulas químicas a través de sus <i>pesos formularios</i>.</p> <p>3.4 El número de Avogadro y el mol
Utilizaremos las fórmulas químicas para relacionar las masas de las sustancias con el número de átomos, moléculas o iones contenidos en las sustancias, una relación que nos lleva al importante y crucial concepto de <i>mol</i>. Un <i>mol</i> es 6.022×10^{23} objetos (átomos, moléculas, iones, etcétera).</p> | <p>3.5 Fórmulas empíricas a partir del análisis
Aplicaremos el concepto de mol para determinar fórmulas químicas a partir de las masas de cada elemento en una cantidad dada de un compuesto.</p> <p>3.6 Información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas
Utilizaremos la información cuantitativa inherente en las fórmulas y ecuaciones químicas junto con el concepto de mol para predecir la cantidad de las sustancias que se consumen o producen en las reacciones químicas.</p> <p>3.7 Reactivos limitantes
Reconoceremos que en una reacción química es posible que uno de los reactivos se consuma antes que los otros. Éste es el <i>reactivo limitante</i>. Cuando esto sucede, la reacción se detiene quedando sin reaccionar parte de las materias iniciales en exceso.</p> |
|--|--|

SI VERTEMOS VINAGRE EN UN vaso de agua que contiene bicarbonato de sodio, se forman burbujas. Cuando encendemos un cerillo, utilizamos la flama para iluminar una vela. Al calentar azúcar en un recipiente, ésta se torna café (se carameliza). Las burbujas, la flama y el cambio de color son evidencia visual de que algo sucede.

Para un ojo experimentado, estos cambios visuales indican un cambio químico, o una reacción química. El estudio de los cambios químicos es la parte central de la química. Algunos cambios químicos son simples; otros son complejos. Algunos son dramáticos; otros muy sutiles. Incluso mientras lee este capítulo, dentro de su cuerpo ocurren cambios químicos. Por ejemplo, los cambios químicos que ocurren en sus ojos y cerebro le permiten leer estas palabras y pensar en ellas. Aunque tales cambios químicos no son tan evidentes como otros, no son menos trascendentes dada la manera en que nos permite realizar nuestras funciones.

En este capítulo comenzaremos a explorar algunos aspectos importantes de los cambios químicos. Nos enfocaremos tanto en el uso de fórmulas químicas para representar las reacciones, como en la información cuantitativa que podemos obtener acerca de la cantidad de sustancias involucradas en las reacciones. La **estequiometría** es el campo de estudio que examina la cantidad de sustancias que se consumen y producen en las reacciones químicas. El nombre se deriva del griego *stoicheion* ("elemento") y *metron* ("medida"). Este estudio de la estequiometría proporciona un conjunto indispensable de herramientas que se emplean mucho en química. Algunos aspectos de la estequiometría incluyen diversos problemas como medir la concentración del ozono en la atmósfera, determinar el rendimiento potencial de oro en una mena, y evaluar diferentes procesos para convertir carbón en combustibles gaseosos.

La estequiometría se basa en el entendimiento de las masas atómicas [\(Sección 2.4\)](#), de las fórmulas químicas y de la ley de la conservación de la masa. [\(Sección 2.1\)](#)



▲ **Figura 3.1 Antoine Lavoisier (1734-1794).** Lavoisier llevó a cabo muchos estudios importantes sobre reacciones de combustión. Desafortunadamente, la Revolución francesa interrumpió su corta carrera. Fue miembro de la nobleza francesa y recaudador de impuestos. Fue decapitado en 1794, durante los últimos meses del Reinado del terror. En la actualidad se le considera como el padre de la química moderna, ya que realizó experimentos cuidadosamente controlados, y empleó mediciones cuantitativas.

Un científico francés, miembro de la nobleza, llamado Antoine Lavoisier (Figura 3.1 ◀) descubrió esta importante ley de la química a finales del siglo xvi. En un libro de química publicado en 1789, Lavoisier estableció la ley de esta elocuente manera: “Podemos expresarla como un axioma incontrovertible que establece que en todas las operaciones del arte y la naturaleza, nada se crea; existe una cantidad igual de materia tanto antes como después del experimento. El arte de realizar experimentos químicos depende de este principio”. Con el advenimiento de la teoría atómica de Dalton, los químicos comprendieron las bases de esta ley: *Los átomos no se crean ni se destruyen durante cualquier reacción química.* Los cambios que ocurren durante cualquier reacción simplemente modifican el arreglo de los átomos. La misma colección de átomos está presente tanto antes, como después de la reacción.

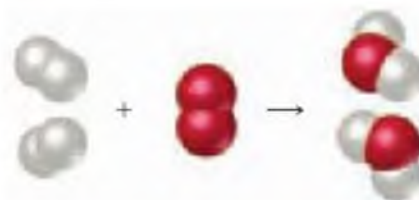
3.1 ECUACIONES QUÍMICAS

Las reacciones químicas se representan de manera concisa por medio de **ecuaciones químicas**. Por ejemplo, cuando arde hidrógeno gaseoso (H_2), éste reacciona con el oxígeno del aire (O_2) para formar agua (H_2O). Escribimos la ecuación química para esta reacción de la siguiente forma:



Leemos el signo + como “reacciona con”, y la flecha como “produce”. Las fórmulas químicas a la izquierda de la flecha representan las sustancias de inicio, conocidas como **reactivos**. Las fórmulas químicas a la derecha de la flecha representan las sustancias producidas en la reacción, conocidas como **productos**. Los números que preceden a las fórmulas son **coeficientes** (como en las ecuaciones algebraicas, el número 1 generalmente no se escribe). Los coeficientes indican el número relativo de moléculas de cada tipo involucradas en la reacción.

Debido a que los átomos no se crean ni se destruyen en cualquier reacción, una ecuación química debe tener un número igual de átomos de cada elemento en cada lado de la flecha. Cuando se cumple esta condición, se dice que la ecuación está **balanceada**. Por ejemplo, del lado derecho de la ecuación 3.1 hay dos moléculas de H_2O , cada una formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Por lo tanto, $2 H_2O$ (lo que se lee como “dos moléculas de agua”) contiene $2 \times 2 = 4$ átomos de H, y $2 \times 1 = 2$ átomos de O. Observe que el número de átomos se obtiene multiplicando el coeficiente por los subíndices de la fórmula química. Debido a que hay cuatro átomos de H y dos de O en cada lado de la ecuación, entonces está balanceada. Podemos representar la ecuación balanceada por medio de los siguientes modelos moleculares, los cuales muestran que el número de átomos de cada tipo es el mismo en ambos lados de la flecha:



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántos átomos de Mg, O y H se representan en $3 Mg(OH)_2$?

Balanceo de ecuaciones

Una vez que conozcamos las fórmulas de los reactivos y productos de una reacción, podemos escribir una ecuación no balanceada. Después balanceamos la ecuación determinando los coeficientes que proporcionan números iguales de cada tipo de átomo en cada lado de la ecuación. En prácticamente todos los casos, una ecuación balanceada deberá tener los coeficientes con los números enteros más pequeños posible.

Para balancear una ecuación, debe comprender la diferencia entre un coeficiente que precede a una fórmula y un subíndice dentro de ésta. Vea la figura 3.2 ▶. Observe que cambiar el subíndice de una fórmula, por ejemplo, de H_2O a H_2O_2

Símbolo químico	Significado	Composición
H ₂ O	Una molécula de agua:	Dos átomos de H y uno de O
2 H ₂ O	Dos moléculas de agua:	Cuatro átomos de H y dos de O
H ₂ O ₂	Una molécula de peróxido de hidrógeno:	Dos átomos de H y dos de O

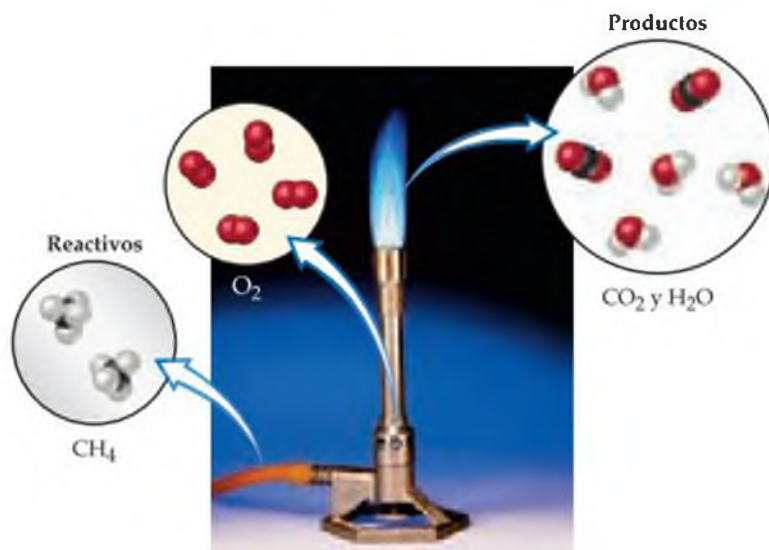
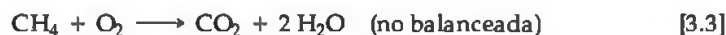
modifica la identidad de la sustancia química. La sustancia H₂O₂, peróxido de hidrógeno, es muy diferente de la sustancia H₂O, agua. *Nunca debe cambiar los subíndices cuando balancee una ecuación.* En contraste, colocar un coeficiente antes de una fórmula sólo modifica la cantidad de la sustancia y no su identidad. Por lo tanto, 2 H₂O significa dos moléculas de agua, 3 H₂O significa tres moléculas de agua, y así sucesivamente.

Para ilustrar el proceso de balancear una ecuación, considere la reacción que ocurre cuando el metano (CH₄), el principal componente del gas natural, arde en presencia de aire para producir dióxido de carbono gaseoso (CO₂) y vapor de agua (H₂O) (Figura 3.3 ▼). Ambos productos contienen átomos de oxígeno que provienen del O₂ del aire. Por lo tanto, el O₂ es un reactivo, y la ecuación no balanceada es



Por lo general es mejor balancear primero los elementos que están presentes en el menor número de fórmulas químicas en cada lado de la ecuación. En nuestro ejemplo, tanto el C como el H aparecen en sólo un reactivo y, por separado, en sólo un producto cada uno. Entonces, comencemos centrándonos en el CH₄. Consideremos primero al carbono y después al hidrógeno.

Una molécula del reactivo CH₄ contiene el mismo número de átomos de C (uno) que una molécula del producto CO₂. Los coeficientes para estas sustancias *debe* ser el mismo, por lo tanto, comenzamos el proceso de balanceo eligiendo el coeficiente uno para cada uno de ellos. Sin embargo, una molécula de CH₄ contiene más átomos de H (cuatro) que una molécula del producto H₂O (dos). Si colocamos un coeficiente 2 antes del H₂O, tendremos cuatro átomos de H en cada lado de la ecuación:

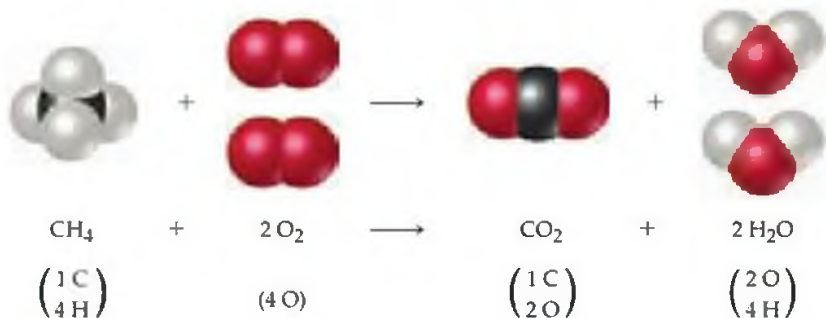


◀ **Figura 3.2 Diferencia entre un subíndice y un coeficiente.** Observe cómo el añadir el coeficiente 2 antes de la fórmula (línea 2) tiene un efecto diferente sobre la composición implícita que añadir el subíndice 2 a la fórmula (línea 3). El número de átomos de cada tipo (que aparece en la columna composición) se obtiene multiplicando el coeficiente y el subíndice asociado con cada elemento de la fórmula.



◀ **Figura 3.3 El metano reacciona con oxígeno para producir la flama en un mechero de Bunsen.** El metano (CH₄) del gas natural y el oxígeno (O₂) del aire son los reactivos de la reacción, mientras que el dióxido de carbono (CO₂) y el vapor de agua (H₂O) son los productos.

En esta etapa, los productos tienen más átomos de O (cuatro: dos del CO_2 y dos del $2 \text{H}_2\text{O}$) que los reactivos (dos). Si colocamos el coeficiente 2 antes del reactivo O_2 , balanceamos la ecuación haciendo que el número de átomos de O sea igual en ambos lados de la ecuación:



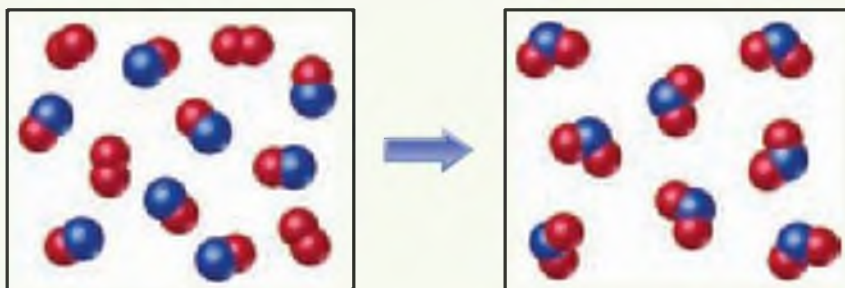
▲ **Figura 3.4 Ecuación química balanceada para la combustión de CH_4 .** Los dibujos de las moléculas involucradas hacen más evidente la conservación de los átomos a lo largo de la reacción.

La vista molecular de la ecuación balanceada aparece en la figura 3.4. Vemos un átomo de C, cuatro átomos de H y cuatro átomos de O en cada lado de la flecha, lo que indica que la ecuación está balanceada.

El método que adoptamos para llegar a la ecuación balanceada 3.4 es en gran medida de prueba y error. Balanceamos cada tipo de átomo de manera sucesiva, ajustando los coeficientes según sea necesario. Este método funciona para la mayor parte de las ecuaciones químicas.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.1 Interpretación y balanceo de ecuaciones químicas

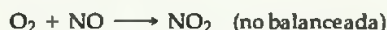
Los siguientes diagramas representan una reacción química en la que las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las esferas azules a átomos de nitrógeno. (a) Escriba las fórmulas químicas de los reactivos y productos. (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. (c) ¿El diagrama es consistente con la ley de la conservación de la masa?



SOLUCIÓN

(a) El cuadro izquierdo, que representa a los reactivos, contiene dos tipos de moléculas, aquellas formadas por dos átomos de oxígeno (O_2) y las formadas por un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno (NO). El cuadro derecho, que representa a los productos, sólo contiene moléculas formadas por un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno (NO_2).

(b) La ecuación química no balanceada es



Esta ecuación tiene tres átomos de O del lado izquierdo de la flecha y dos átomos de O del lado derecho. Podemos aumentar el número de átomos de O colocando un coeficiente 2 del lado del producto:



Ahora hay dos átomos de N y cuatro átomos de O del lado derecho. Si colocamos el coeficiente 2 antes del NO , balanceamos el número de átomos de N y de O:



(c) El cuadro izquierdo (reactivos) contiene cuatro moléculas de O_2 y ocho de NO . Entonces, la relación molecular es un O_2 por cada dos de NO como requiere la ecuación balanceada. El cuadro derecho (productos) contiene ocho moléculas de NO_2 . El número de moléculas de NO_2 del lado derecho es igual al número de moléculas de NO del lado izquierdo como requiere la ecuación balanceada. Al contar los átomos, encontramos ocho átomos de N en las ocho moléculas de NO del cuadro izquierdo. También hay $4 \times 2 = 8$ átomos de O en las moléculas de O_2 y ocho átomos de O en las moléculas de NO , lo que nos da un total de 16 átomos de O. En el cuadro de la derecha, encontramos ocho átomos de N y $8 \times 2 = 16$ átomos de O en las ocho moléculas de NO_2 . Debido a que hay el mismo número de átomos de N y de O en ambos cuadros, el dibujo es consistente con la ley de la conservación de la masa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

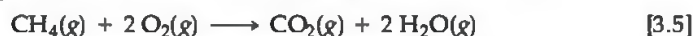
En el siguiente diagrama, las esferas blancas representan átomos de hidrógeno, y las azules representan átomos de nitrógeno. Para que sea consistente con la ley de la conservación de la masa, ¿cuántas moléculas de NH_3 deberán mostrarse en el cuadro derecho?



Respuesta: Seis moléculas de NH_3 .

Cómo indicar el estado de los reactivos y los productos

Con frecuencia se añade información adicional a las fórmulas de las ecuaciones balanceadas para indicar el estado físico de cada reactivo y cada producto. Con este fin, utilizamos los símbolos (g), (l), (s) y (ac), para gas, líquido, sólido y disoluciones acuosas (agua), respectivamente. Por lo tanto, la ecuación 3.4 se escribe como



Algunas veces las condiciones (como temperatura o presión) bajo las que ocurre la reacción aparecen por arriba o por debajo de la flecha de reacción. El símbolo Δ (la letra griega mayúscula delta) con frecuencia se coloca sobre la flecha para indicar una adición de calor.

EJERCICIO RESUELTO 3.2 | Balanceo de ecuaciones químicas

Balancee esta ecuación:

**SOLUCIÓN**

Comenzamos contando cada tipo de átomo en ambos lados de la flecha. Los átomos de Na y O están balanceados, uno de Na y uno de O en cada lado, pero hay dos átomos de H del lado izquierdo y tres átomos de H del lado derecho. Por lo tanto, debemos aumentar el número de átomos de H del lado izquierdo. Para comenzar a balancear el H, intentemos escribiendo el coeficiente 2 antes del H_2O :



Si comenzamos de este modo, no balanceamos el H pero sí incrementamos el número de átomos de H entre los reactivos, lo que debemos hacer. Si agregamos el coeficiente 2, ocasionamos que el O no quede balanceado; nos encargaremos de esto después de balancear el H. Ahora que tenemos 2 H_2O del lado izquierdo, podemos balancear el H si colocamos el coeficiente 2 antes del NaOH a la derecha:



Al balancear el H de esta forma fortuita hacemos que el O quede balanceado. Pero observe que el Na no está ahora balanceado, ya que tenemos un Na del lado izquierdo y dos del lado derecho. Para volver a balancear el Na, colocamos el coeficiente 2 antes del reactivo:



Por último, verificamos el número de átomos de cada elemento y vemos que tenemos dos átomos de Na, cuatro átomos de H y dos átomos de O de cada lado de la ecuación. Por lo tanto, la ecuación está balanceada.

Comentario: Observe que al balancear esta ecuación, nos movimos hacia atrás y hacia delante colocando un coeficiente antes del H_2O , después del NaOH y, por último, del Na. Al balancear ecuaciones, con frecuencia nos encontramos siguiendo este patrón de ir y venir de un lado al otro de la flecha, colocando coeficientes primero antes de una fórmula de un lado y luego antes de una fórmula del otro lado, hasta que la ecuación queda balanceada. Siempre podrá decir que balanceó correctamente su ecuación, sin importar cómo lo hizo, si verifica que el número de átomos de cada elemento es el mismo en ambos lados de la flecha.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Balancee las siguientes ecuaciones proporcionando los coeficientes que faltan:

- (a) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
 (b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 (c) $\text{Al}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow \text{AlCl}_3(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

Respuestas: (a) 4, 3, 2; (b) 1, 3, 2, 2; (c) 2, 6, 2, 3.

3.2 ALGUNOS PATRONES SENCILLOS DE REACTIVIDAD QUÍMICA

En esta sección analizaremos tres tipos de reacciones sencillas que encontraremos con frecuencia a lo largo de este capítulo. Nuestra primera razón para analizar estas reacciones es tan sólo para estar más familiarizados con las reacciones químicas y sus ecuaciones balanceadas. Nuestra segunda razón es considerar cómo podríamos predecir los productos de algunas de estas reacciones si sólo conocemos sus reactivos. La clave para predecir los productos formados mediante una combinación dada de reactivos es reconocer los patrones generales de reactividad química. El reconocer un patrón de reactividad para un tipo de sustancias le dará una idea más amplia que sólo memorizar una gran cantidad de reacciones no relacionadas.

Reacciones de combinación y descomposición

La tabla 3.1 resume dos tipos de reacciones sencillas: las reacciones de combinación y las de descomposición. En las **reacciones de combinación**, dos o más sustancias reaccionan para formar un producto. Existen muchos ejemplos de reacciones de combinación, especialmente en las que los elementos se combinan para formar compuestos. Por ejemplo, el magnesio metálico arde en el aire con un resplandor deslumbrante para producir óxido de magnesio, como muestra la figura 3.5:



Esta reacción se utiliza para producir la flama brillante generada por bengalas y algunos fuegos artificiales.

Cuando se efectúa una reacción de combinación entre un metal y un no metal, como en la ecuación 3.6, el producto es un sólido iónico. Recuerde que la fórmula de un compuesto iónico puede determinarse a partir de las cargas de los iones involucrados. (Sección 2.7) Por ejemplo, cuando el magnesio reacciona con oxígeno, el magnesio pierde dos electrones y forma el ion magnesio Mg^{2+} . El oxígeno gana dos electrones y forma el ion óxido O^{2-} . Entonces, el producto de la reacción es MgO . Usted deberá adquirir la habilidad de reconocer cuando se trata de una reacción de combinación y predecir los productos de una reacción de este tipo, en la que los reactivos son un metal y un no metal.



PIÉNSELO UN POCO

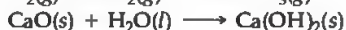
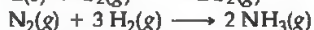
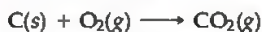
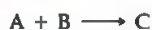
Cuando el Na y el S experimentan una reacción de combinación, ¿cuál es la fórmula química del producto?

En una **reacción de descomposición**, una sustancia experimenta una reacción para producir dos o más sustancias distintas. Muchos compuestos cuando se calientan, experimentan reacciones de descomposición. Por ejemplo, muchos carbonatos metálicos cuando se calientan, se descomponen para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono:



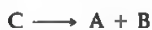
TABLA 3.1 ■ Reacciones de combinación y descomposición

Reacciones de combinación



Dos reactivos se combinan para formar un solo producto. Muchos elementos reaccionan entre sí de esta manera para formar compuestos

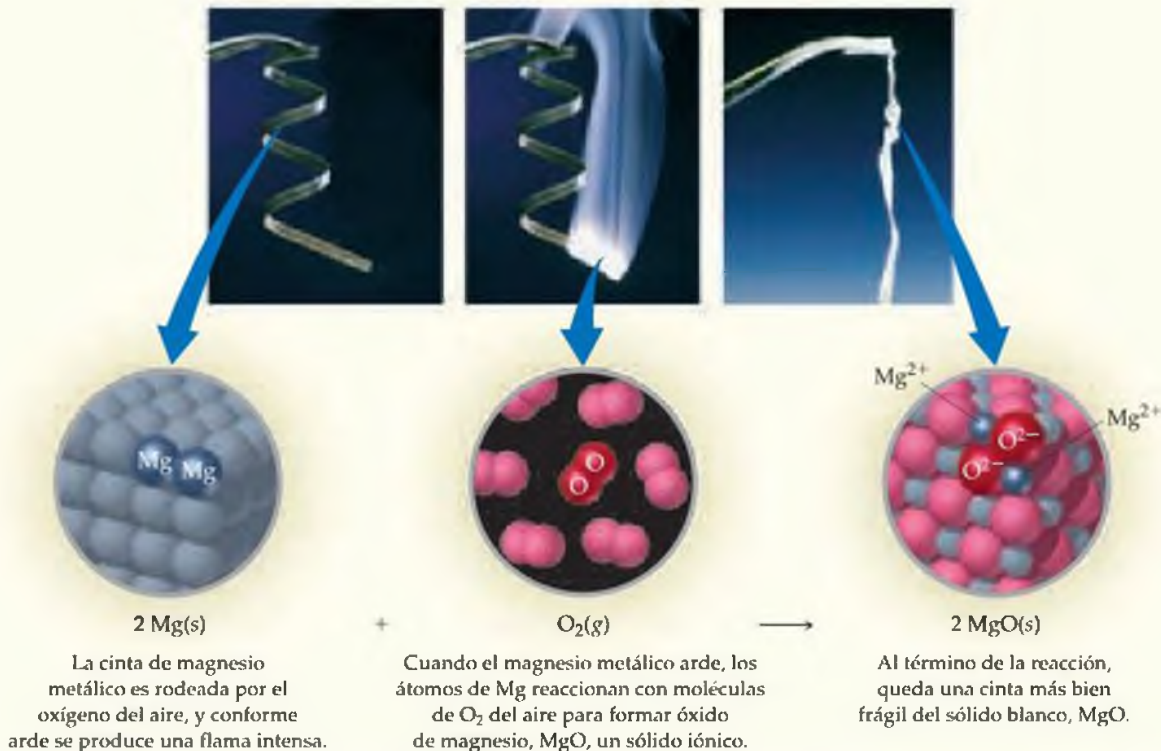
Reacciones de descomposición



Un solo reactivo se separa para formar dos o más sustancias. Muchos compuestos cuando se calientan reaccionan de esta forma

REACCIÓN DE COMBINACIÓN

En las reacciones de combinación, dos o más sustancias reaccionan para formar un producto.



▲ **Figura 3.5** Combustión de magnesio metálico en el aire.

La descomposición de CaCO_3 es un proceso comercial importante. La piedra caliza o las conchas marinas, que son básicamente CaCO_3 , se calientan para preparar CaO , la cual se conoce como cal o cal viva. Cada año se utilizan alrededor de 2×10^{10} kg (20 millones de toneladas) de CaO en Estados Unidos, principalmente para fabricar vidrio, para obtener hierro de sus menas y para fabricar morteros para unir ladrillos.

La descomposición de azida de sodio (NaN_3) rápidamente libera $\text{N}_2(\text{g})$, por lo que esta reacción se utiliza para inflar las bolsas de aire de seguridad de los automóviles (Figura 3.6 ▶):



El sistema está diseñado de modo que un impacto cause el encendido de una cápsula detonadora, la cual, a su vez, ocasiona que la NaN_3 se descomponga explosivamente. Una pequeña cantidad de NaN_3 (aproximadamente 100 g) forma una gran cantidad de gas (alrededor de 50 L). En la sección 10.5 consideraremos los volúmenes de los gases producidos en las reacciones químicas.



▲ **Figura 3.6** Una bolsa de aire para automóvil. La descomposición de azida de sodio, $\text{NaN}_3(\text{s})$, se utiliza para inflar las bolsas de aire de los automóviles. Cuando se enciende adecuadamente, la NaN_3 se descompone con rapidez y forma nitrógeno gaseoso, $\text{N}_2(\text{g})$, el cual expande la bolsa de aire.

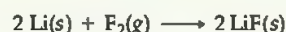
■ EJERCICIO RESUELTO 3.3 Cómo escribir ecuaciones balanceadas para reacciones de combinación y descomposición

Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones: (a) la reacción de combinación que ocurre cuando el litio metálico reacciona con flúor gaseoso. (b) La reacción de descomposición que ocurre cuando se calienta carbonato de bario sólido (se forman dos productos: un sólido y un gas).

SOLUCIÓN

(a) El símbolo del litio es Li. Con excepción del mercurio, todos los metales son sólidos a temperatura ambiente. El flúor se presenta como una molécula diatómica (vea la figura 2.19). Entonces, los reactivos son $\text{Li}(\text{s})$ y $\text{F}_2(\text{g})$. El producto estará formado por un metal y un no metal, por lo que esperamos sea un sólido iónico. Los iones litio tienen una carga

$1+$, Li^+ , mientras que los iones fluoruro tienen una carga $1-$, F^- . Por lo tanto, la fórmula química del producto es LiF . La ecuación química balanceada es



(b) La fórmula química del carbonato de bario es BaCO_3 . Como vimos en el texto, muchos carbonatos metálicos se descomponen al calentarse para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono. Por ejemplo, en la ecuación 3.7 el CaCO_3 se descompone para formar CaO y CO_2 . Entonces, esperaríamos que el BaCO_3 se descomponga para formar BaO y CO_2 . El bario y el calcio se encuentran en el grupo 2A de la tabla periódica, lo que también sugiere que reaccionan de la misma forma:



■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

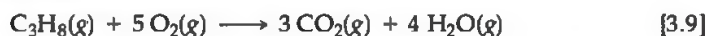
Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones: (a) El sulfato de mercurio(II) sólido se descompone en sus elementos constituyentes cuando se calienta. (b) La superficie del aluminio metálico experimenta una reacción de combinación con el oxígeno del aire.

Respuestas: (a) $\text{HgS}(s) \longrightarrow \text{Hg}(l) + \text{S}(s)$; (b) $4 \text{Al}(s) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3(s)$.

Combustión en aire

Las **reacciones de combustión** son reacciones rápidas que producen una flama. La mayor parte de las reacciones de combustión que observamos involucran el O_2 del aire como un reactivo. La ecuación 3.5 ilustra un tipo general de reacciones que involucran la combustión, o quema, de compuestos hidrocarburos (compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno, como el CH_4 y el C_2H_4). [\(Sección 2.9\)](#)

Cuando los hidrocarburos se queman en aire, reaccionan con O_2 para formar CO_2 y H_2O .* El número de moléculas de O_2 requerido en la reacción, y el número de moléculas de CO_2 y H_2O formado dependen de la composición del hidrocarburo, quien actúa como el combustible de la reacción. Por ejemplo, la combustión del propano (C_3H_8), un gas utilizado para cocinar y en la calefacción, se describe con la siguiente ecuación:



El estado del agua, $\text{H}_2\text{O}(g)$ o $\text{H}_2\text{O}(l)$, depende de las condiciones de la reacción. El vapor de agua, $\text{H}_2\text{O}(g)$, se forma a alta temperatura en un recipiente abierto. La flama azul producida cuando el propano se quema, aparece en la figura 3.7 ◀.

La combustión de los derivados de hidrocarburos que contienen oxígeno, como el CH_3OH , también produce CO_2 y H_2O . La sencilla regla de que los hidrocarburos y los derivados relacionados que contienen oxígeno forman CO_2 y H_2O cuando se queman resume el comportamiento de alrededor de 3 millones de compuestos. Muchas sustancias que nuestro cuerpo utiliza como fuentes de energía, como el azúcar glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), reaccionan con O_2 de forma similar para formar CO_2 y H_2O . Sin embargo, en nuestro cuerpo, las reacciones se efectúan en una serie de etapas intermedias a la temperatura corporal. Estas reacciones que involucran etapas intermedias se describen como *reacciones de oxidación* en lugar de reacciones de combustión.



▲ **Figura 3.7 El propano arde en aire.** El propano líquido (C_3H_8) se evapora y se mezcla con el aire cuando escapa a través de la boquilla. La reacción de combustión de C_3H_8 y O_2 produce una flama azul.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.4

Cómo escribir ecuaciones balanceadas para reacciones de combustión

Escriba la ecuación balanceada para la reacción de combustión que se efectúa cuando el metanol, $\text{CH}_3\text{OH}(l)$, se quema en aire.

SOLUCIÓN

Cuando cualquier compuesto que contiene C, H y O se quema, reacciona con el $\text{O}_2(g)$ del aire para producir $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(g)$. Por lo tanto, la ecuación no balanceada es



*Cuando hay una cantidad insuficiente de O_2 presente, se producirá monóxido de carbono (CO) además de CO_2 ; a esto se le llama combustión incompleta. Si la cantidad de O_2 es muy limitada, se producirán partículas finas de carbono, conocidas como hollín. La combustión completa sólo produce CO_2 y H_2O . A menos que especifiquemos claramente lo contrario, siempre tomaremos el término combustión para indicar una combustión completa.

En esta ecuación los átomos de C están balanceados con un carbono de cada lado de la flecha. Debido a que el CH_3OH tiene cuatro átomos de H, colocamos el coeficiente 2 antes del H_2O para balancear los átomos de H:



Al añadir el coeficiente balanceamos el H pero obtenemos cuatro átomos de O en los productos. Ya que sólo hay tres átomos de O en los reactivos (uno en el CH_3OH y dos en el O_2), aún no terminamos. Podemos colocar el coeficiente fraccionario $\frac{3}{2}$ antes del O_2 para obtener un total de cuatro átomos de O en los reactivos (hay $\frac{3}{2} \times 2 = 3$ O átomos de O en $\frac{3}{2}$ de O_2):



Aunque la ecuación ahora está balanceada, no está en su forma más convencional, ya que contiene un coeficiente fraccionario. Si multiplicamos cada lado de la ecuación por 2, eliminaremos la fracción y obtendremos la siguiente ecuación balanceada:



■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la reacción que ocurre cuando el etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ se quema en aire.

Respuesta: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(g)$.

3.3 PESOS FORMULARES

Las fórmulas y ecuaciones químicas tienen un significado *cuantitativo*; los subíndices de las fórmulas y los coeficientes de las ecuaciones representan cantidades precisas. La fórmula H_2O indica que una molécula de esta sustancia (agua) contiene exactamente dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. De forma similar, los coeficientes de una ecuación química balanceada indican las cantidades relativas de reactivos y productos. Pero, ¿cómo relacionamos el número de átomos o de moléculas con las cantidades que medimos en el laboratorio? Aunque no podemos contar directamente átomos ni moléculas, podemos determinar indirectamente sus números si conocemos sus masas. Por lo tanto, antes de que veamos los aspectos cuantitativos de las fórmulas o de las ecuaciones químicas, debemos examinar las masas de los átomos y moléculas, que es lo que haremos en esta sección y en la siguiente.

Pesos formulares y moleculares

El **peso formular** de una sustancia es la suma de los pesos atómicos de cada uno de los átomos de su fórmula química. Si utilizamos las masas atómicas de la tabla periódica, encontramos, por ejemplo, que el peso formular del ácido sulfúrico (H_2SO_4) es de 98.1 uma:*

$$\begin{aligned} \text{PF de H}_2\text{SO}_4 &= 2(\text{PA de H}) + (\text{PA de S}) + 4(\text{PA de O}) \\ &= 2(1.0 \text{ uma}) + 32.1 \text{ uma} + 4(16.0 \text{ uma}) \\ &= 98.1 \text{ uma} \end{aligned}$$

Por conveniencia, redondeamos todos los pesos atómicos a una cifra después del punto decimal. En la mayor parte de los problemas redondearemos todos los pesos atómicos de esta manera.

Si la fórmula química es simplemente el símbolo químico de un elemento, como el Na, entonces el peso formular equivale al peso atómico del elemento, en este caso 23.0 uma. Si la fórmula química es la de una molécula, entonces el peso formular también se conoce como **peso molecular**. Por ejemplo, el peso molecular de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) es

$$\text{PM de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6(12.0 \text{ uma}) + 12(1.0 \text{ uma}) + 6(16.0 \text{ uma}) = 180.0 \text{ uma}$$

Debido a que las sustancias iónicas, como el NaCl, existen como arreglos tridimensionales de iones (Figura 2.23), no es adecuado hablar de moléculas de NaCl.

*La abreviatura PA se utiliza para peso atómico, PF para peso formular y PM para peso molecular.

En cambio, hablamos de *unidades formulars* representadas por la fórmula química de la sustancia. La unidad formular de NaCl consiste en un ion Na^+ y un ion Cl^- . Por lo tanto, el peso formular del NaCl es la masa de una unidad formular:

$$\text{PF de NaCl} = 23.0 \text{ uma} + 35.5 \text{ uma} = 58.5 \text{ uma}$$

■ EJERCICIO RESUELTO 3.5 | Cálculo de pesos formulars

Calcule el peso formular de (a) sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (azúcar de mesa) y (b) nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

SOLUCIÓN

(a) Si sumamos los pesos atómicos de los átomos en la sacarosa, encontramos que el peso formular es de 342.0 uma:

$$\begin{aligned} 12 \text{ átomos de C} &= 12(12.0 \text{ uma}) = 144.0 \text{ uma} \\ 22 \text{ átomos de H} &= 22(1.0 \text{ uma}) = 22.0 \text{ uma} \\ 11 \text{ átomos de O} &= 11(16.0 \text{ uma}) = \underline{176.0 \text{ uma}} \\ &342.0 \text{ uma} \end{aligned}$$

(b) Si una fórmula química tiene paréntesis, el subíndice que se encuentra afuera es un multiplicador para todos los átomos de adentro. Por lo tanto, para $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, tenemos

$$\begin{aligned} 1 \text{ átomo de Ca} &= 1(40.1 \text{ uma}) = 40.1 \text{ uma} \\ 2 \text{ átomos de N} &= 2(14.0 \text{ uma}) = 28.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16.0 \text{ uma}) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ &164.1 \text{ uma} \end{aligned}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el peso formular de (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ y (b) CH_3OH .

Respuestas: (a) 78.0 uma, (b) 32.0 uma.

Composición porcentual de fórmulas

En ocasiones, debemos calcular la *composición porcentual* de un compuesto; es decir, el porcentaje en masa con el que contribuye cada elemento a la sustancia. Por ejemplo, para verificar la pureza de un compuesto, podemos comparar la composición porcentual calculada de la sustancia con la que encontramos experimentalmente. Por ejemplo, los químicos forenses medirán la composición porcentual de un polvo blanco desconocido y lo compararán con las composiciones porcentuales del azúcar, sal o cocaína para identificar el polvo. El cálculo de la composición porcentual es sencillo y directo si se conoce la fórmula química. El cálculo depende del peso formular de la sustancia, del peso atómico del elemento en cuestión y del número de átomos de ese elemento en la fórmula química:

$$\% \text{ del elemento} = \frac{\left(\frac{\text{número de átomos}}{\text{del elemento}} \right) \left(\frac{\text{peso atómico}}{\text{del elemento}} \right)}{\text{peso formular del compuesto}} \times 100\% \quad [3.10]$$

■ EJERCICIO RESUELTO 3.6 | Cómo calcular la composición porcentual

Calcule el porcentaje de carbono, hidrógeno y oxígeno (en masa) de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

SOLUCIÓN

Analicemos este ejercicio utilizando los pasos para resolver problemas del recuadro que aparece en la siguiente página, “Estrategias en química: Resolución de problemas”.

Análisis: Se nos proporciona una fórmula química, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, y se nos pide que calculemos el porcentaje en masa de sus elementos componentes (C, H y O).

Estrategia: Podemos utilizar la ecuación 3.10 y consultar la tabla periódica para obtener el peso atómico de cada elemento componente. Primero utilizamos los pesos atómicos para determinar el peso formular del compuesto (en el Ejercicio resuelto 3.5, calculamos el peso formular de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 342.0 uma). Entonces debemos realizar tres cálculos, uno para cada elemento.

Resolución: Si utilizamos la ecuación 3.10, tenemos

$$\% \text{C} = \frac{(12)(12.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 42.1\%$$

$$\% \text{H} = \frac{(22)(1.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 6.4\%$$

$$\%O = \frac{(11)(16.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 51.5\%$$

Comprobación: Los porcentajes de los elementos individuales deben sumar 100%, lo que sucede en este caso. Pudimos haber usado más cifras significativas para nuestros pesos atómicos, para obtener más cifras significativas a nuestra composición porcentual, pero nos apegamos a la regla sugerida de redondear los pesos atómicos a una cifra después del punto decimal.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el porcentaje de nitrógeno en masa en el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Respuesta: 17.1%.

3.4 EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL

Incluso las muestras más pequeñas que manejamos en el laboratorio contienen enormes cantidades de átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, una cucharilla de agua (aproximadamente 5 mL) contiene 2×10^{23} moléculas de agua, un número tan grande que casi resulta imposible de entender. Por lo tanto, los químicos idearon una unidad especial de conteo para describir números tan grandes de átomos o moléculas.

En la vida cotidiana utilizamos unidades de conteo como una docena (12 objetos) y una gruesa (144 objetos) para manejar cantidades relativamente grandes. En química, la unidad para manejar el número de átomos, iones o moléculas de una muestra de tamaño común es el **mol**.^{*} Un mol es la cantidad de materia que contiene tantos objetos (átomos, moléculas o cualquier objeto a considerar) como el número de átomos en exactamente 12 g de ^{12}C isotópicamente puro. Mediante experimentos los científicos determinaron que este número era 6.0221421×10^{23} . Los científicos llaman a este número el **número de Avogadro**, en honor al científico italiano Amedeo Avogadro (1776-1856). El número de Avogadro tiene el símbolo N_A , el cual generalmente redondeamos a $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. La unidad mol^{-1} ("mol inversa" o "por mol") nos recuerda que hay 6.02×10^{23} objetos por un mol. Un mol de átomos, un mol de moléculas o un mol de cualquier otra cosa contiene el número de Avogadro de estos objetos:

$$1 \text{ mol de átomos de } ^{12}\text{C} = 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{12}\text{C}$$

$$1 \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ mol de iones NO}_3^- = 6.02 \times 10^{23} \text{ iones NO}_3^-$$

Estrategias en química

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

La clave para tener éxito en la resolución de problemas es la práctica. Si practica, comprobará que puede mejorar sus habilidades mediante los siguientes pasos:

Paso 1: Analice el problema. Lea el problema con cuidado para comprenderlo. ¿Qué es lo que dice? Esquematice o haga un diagrama que le ayude a visualizar el problema. Anote tanto los datos que le proporcionan, como la cantidad que tiene que obtener (la incógnita).

Paso 2: Desarrolle una estrategia para resolver el problema. Considere las posibles rutas entre la información dada y la incógnita. ¿Qué principios o ecuaciones relacionan los datos conocidos con la incógnita? Observe que algunos datos podrían no encontrarse de manera explícita en el problema; tal vez se espera que conozca ciertas cantidades (como el número de Avogadro) o que los

busque en tablas (como los pesos atómicos). Observe también que su estrategia podría involucrar un solo paso o una serie de pasos con respuestas intermedias.

Paso 3: Resuelva el problema. Utilice la información conocida y las ecuaciones o relaciones adecuadas para resolver la incógnita. El análisis dimensional (Sección 1.6) es una herramienta muy útil para resolver una gran cantidad de problemas. Sea cuidadoso con las cifras significativas, signos y unidades.

Paso 4: Compruebe la solución. Lea el problema otra vez para tener la seguridad de que encontró todas las soluciones que le pide el problema. ¿Su respuesta tiene sentido? Es decir, ¿la respuesta es demasiado grande o pequeña, o es aproximada? Por último, ¿las unidades y las cifras significativas son correctas?

^{*}El término mol proviene de la palabra latina moles, que significa "una masa". El término molécula es el diminutivo de esta palabra, y significa "una masa pequeña".

El número de Avogadro es tan grande que es difícil imaginarlo. Si esparciéramos 6.02×10^{23} canicas sobre toda la superficie terrestre, se produciría una capa continua de aproximadamente 3 millas de espesor. Si colocáramos un número de Avogadro de monedas de un centavo en línea recta, lado a lado, rodearían la Tierra 300 billones de veces (3×10^{14}).

■ EJERCICIO RESUELTO 3.7 | Estimación del número de átomos

Sin utilizar una calculadora, acomode las siguientes muestras en orden creciente de número de átomos de carbono: 12 g de ^{12}C , 1 mol de C_2H_2 , 9×10^{23} moléculas de CO_2 .

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan las cantidades de diferentes sustancias expresadas en gramos, moles y número de moléculas, y se nos pide acomodar las muestras en orden creciente de átomos de C.

Estrategia: Para determinar el número de átomos de C de cada muestra, debemos convertir 12 g de ^{12}C , 1 mol de C_2H_2 y 9×10^{23} moléculas de CO_2 a número de átomos de C. Para realizar estas conversiones, utilizamos la definición de mol y del número de Avogadro.

Resolución: Un mol se define como la cantidad de materia que contiene tantas unidades de materia como de átomos de C en exactamente 12 g de ^{12}C . Por lo tanto, 12 g de ^{12}C contienen 1 mol de átomos de C (es decir, 6.02×10^{23} átomos de C). Un mol de C_2H_2 contiene 6×10^{23} moléculas de C_2H_2 . Debido a que hay dos átomos de C en cada molécula de C_2H_2 , esta muestra contiene 12×10^{23} átomos. Debido a que cada molécula de CO_2 contiene un átomo de C, la muestra de CO_2 contiene 9×10^{23} átomos de C. Por lo tanto, el orden es 12 g ^{12}C (6×10^{23} átomos de C) < 9×10^{23} moléculas de CO_2 (9×10^{23} átomos de C) < 1 mol de C_2H_2 (12×10^{23} átomos de C).

Comprobación: Podemos verificar nuestros resultados comparando el número de moles de átomos de C en cada muestra, ya que el número de moles es proporcional al número de átomos. Entonces, 12 g de ^{12}C es 1 mol de C; 1 mol de C_2H_2 contiene 2 moles de C, y 9×10^{23} moléculas de CO_2 contienen 1.5 mol de C, lo que da el mismo orden mostrado arriba: 12 g de ^{12}C (1 mol de C) < 9×10^{23} moléculas de CO_2 (1.5 moles de C) < 1 mol de C_2H_2 (2 moles de C).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Sin utilizar una calculadora, acomode las siguientes muestras en orden creciente de número de átomos de O: 1 mol de H_2O , 1 mol de CO_2 , 3×10^{23} moléculas de O_3 .

Respuesta: 1 mol de H_2O (6×10^{23} átomos de O) < 3×10^{23} moléculas de O_3 (9×10^{23} átomos de O) < 1 mol de CO_2 (12×10^{23} átomos de O).

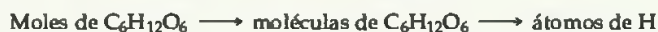
■ EJERCICIO RESUELTO 3.8 | Conversión de moles a número de átomos

Calcule el número de átomos de H en 0.350 moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona tanto la cantidad de una sustancia (0.350 moles) como su fórmula química ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). La incógnita es el número de átomos de H en la muestra.

Estrategia: El número de Avogadro proporciona el factor de conversión entre el número de moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ y el número de moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Una vez que sabemos el número de moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, podemos utilizar la fórmula química, la cual nos indica que cada molécula de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ contiene 12 átomos de H. Entonces, convertimos los moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ a moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, y después determinamos el número de átomos de H a partir del número de moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



Resolución:

$$\begin{aligned} \text{Átomos de H} &= (0.350 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{12 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \\ &= 2.53 \times 10^{24} \text{ átomos de H} \end{aligned}$$

Comprobación: La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Es un número grande, de alrededor de la magnitud del número de Avogadro. También podemos hacer el siguiente cálculo aproximado: si multiplicamos $0.35 \times 6 \times 10^{23}$ obtenemos aproximadamente 2×10^{23} moléculas. Si multiplicamos este resultado por 12 obtenemos $24 \times 10^{23} = 2.4 \times 10^{24}$ átomos de H, lo que concuerda con el cálculo anterior más detallado. Debido a que se nos pide el número de átomos de H, las unidades de nuestra respuesta son correctas. Los datos proporcionados tienen tres cifras significativas, por lo que nuestra respuesta tiene tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos átomos de oxígeno hay en (a) 0.25 moles de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y (b) 1.50 moles de carbonato de sodio?

Respuestas: (a) 9.0×10^{23} , (b) 2.71×10^{24} .

Masa molar

Una docena (12) es el mismo número si tenemos una docena de huevos o una docena de elefantes. Sin embargo, resulta claro que una docena de huevos no tiene la misma masa que una docena de elefantes. De forma similar, un mol siempre es el mismo número (6.02×10^{23}), pero 1 mol de diferentes sustancias tendrá masas diferentes. Por ejemplo, compare 1 mol de ^{12}C con 1 mol de ^{24}Mg . Un solo átomo de ^{12}C tiene una masa de 12 uma, mientras que un solo átomo de ^{24}Mg tiene el doble, 24 uma (dos cifras significativas). Debido a que un mol siempre tiene el mismo número de partículas, un mol de ^{24}Mg debe tener el doble de masa que un mol de ^{12}C . Como un mol de ^{12}C tiene una masa de 12 g (por definición), entonces un mol de ^{24}Mg debe tener una masa de 24 g. Este ejemplo ilustra una regla general que relaciona la masa de un átomo con la masa del número de Avogadro (1 mol) de estos átomos: *la masa de un solo átomo de un elemento (en uma) es numéricamente igual a la masa (en gramos) de 1 mol de ese elemento*. Esta afirmación es verdadera, independientemente del elemento:

1 átomo de ^{12}C tiene una masa de 12 uma $\Rightarrow$ 1 mol ^{12}C tiene una masa de 12 g

1 átomo de Cl tiene un peso atómico de 35.5 uma $\Rightarrow$ 1 mol de Cl tiene una masa de 35.5 g

1 átomo de Au tiene un peso atómico de 197 uma $\Rightarrow$ 1 mol de Au tiene una masa de 197 g

Observe que cuando tratamos con un isótopo particular de un elemento, utilizamos la masa de ese isótopo; de lo contrario, utilizamos el peso atómico (la masa atómica promedio) del elemento. ∞ (Sección 2.4)

Para otras clases de sustancias existe la misma relación numérica entre el peso formular (en uma) y la masa (en gramos) de un mol de esa sustancia:

1 molécula de H_2O tiene una masa de 18.0 uma $\Rightarrow$ 1 mol de H_2O tiene una masa de 18.0 g

1 ion NO_3^- tiene una masa de 62.0 uma $\Rightarrow$ 1 mol de NO_3^- tiene una masa de 62.0 g

1 unidad de NaCl tiene una masa de 58.5 uma $\Rightarrow$ 1 mol de NaCl tiene una masa de 58.5 g

La figura 3.8 $\blacktriangledown$ ilustra la relación entre la masa de una sola molécula de H_2O y la de un mol de H_2O .

PIÉNSELO UN POCO

- (a) ¿Qué tiene más masa, un mol de agua (H_2O) o un mol de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)?
 (b) ¿Qué contiene más moléculas, un mol de agua o un mol de glucosa?

La masa en gramos de un mol de una sustancia (es decir, la masa en gramos por mol) se conoce como **masa molar** de la sustancia. *La masa molar (en g/mol) de cualquier sustancia siempre es numéricamente igual a su peso formular (en uma)*. Por ejemplo, la sustancia NaCl tiene un peso formular de 58.5 uma, y una masa molar

► Figura 3.8 Comparación de la masa de 1 molécula de H_2O y 1 mol de H_2O . Observe que ambas masas tienen el mismo número, pero tienen diferentes unidades (18.0 uma comparado con 18.0 g), lo que representa la gran diferencia en masa.

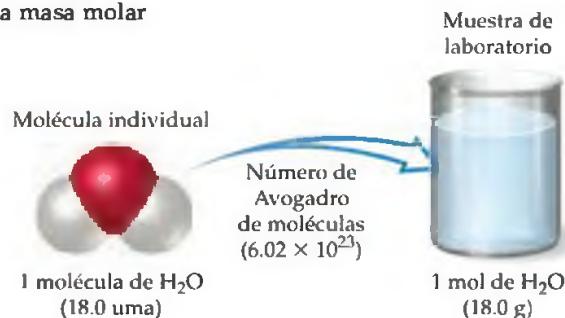


TABLA 3.2 ■ Relaciones molares

Nombre de la sustancia	Fórmula	Peso formular (uma)	Masa molar (g/mol)	Número y tipo de partículas en un mol
Nitrógeno atómico	N	14.0	14.0	6.02×10^{23} átomos de N
Nitrógeno molecular	N ₂	28.0	28.0	6.02×10^{23} moléculas de N ₂ $2(6.02 \times 10^{23})$ átomos de N
Plata	Ag	107.9	107.9	6.02×10^{23} átomos de Ag
Iones plata	Ag ⁺	107.9 ^a	107.9	6.02×10^{23} iones Ag ⁺
Cloruro de bario	BaCl ₂	208.2	208.2	6.02×10^{23} unidades BaCl ₂ 6.02×10^{23} iones de Ba ²⁺ $2(6.02 \times 10^{23})$ iones de Cl ⁻

^aRecuerde que el electrón tiene una masa despreciable; por lo tanto, los iones y átomos tienen en esencia la misma masa.



▲ **Figura 3.9 Un mol de un sólido, un líquido y un gas.** Un mol de NaCl, el sólido, tiene una masa de 58.45 g. Un mol de H₂O, el líquido, tiene una masa de 18.0 g y ocupa un volumen de 18.0 mL. Un mol de O₂ el gas, tiene una masa de 32.0 g, y llena un globo cuyo diámetro es de 35 cm.

de 58.5 g/mol. Otros ejemplos de relaciones molares aparecen en la tabla 3.2 ▲. La figura 3.9 ◀ muestra cantidades de 1 mol de diversas sustancias comunes.

Las entradas de la tabla 3.2 para el N y el N₂ muestran la importancia de establecer exactamente la forma química de una sustancia cuando se usa el concepto de mol. Suponga que lee que 1 mol de nitrógeno se produce en una reacción particular. Podría interpretar esta afirmación como 1 mol de átomos de nitrógeno (14.0 g). Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, lo que probablemente se quiso decir es 1 mol de moléculas de nitrógeno, N₂ (28.0 g), ya que N₂ es la forma química más común del elemento. Para evitar ambigüedades, es importante indicar de manera explícita la forma química en estudio. Al utilizar la fórmula química N₂ evitamos ambigüedades.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.9 | Cómo calcular la masa molar

¿Cuál es la masa en gramos de 1.000 mol de glucosa, C₆H₁₂O₆?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la fórmula química y se nos pide determinar su masa molar.

Estrategia: La masa molar de una sustancia se calcula sumando los pesos atómicos de sus átomos componentes.

Resolución:

$$\begin{array}{rcl}
 6 \text{ átomos de C} & = & 6(12.0 \text{ uma}) = 72.0 \text{ uma} \\
 12 \text{ átomos de H} & = & 12(1.0 \text{ uma}) = 12.0 \text{ uma} \\
 6 \text{ átomos de O} & = & 6(16.0 \text{ uma}) = 96.0 \text{ uma} \\
 & & \hline
 & & 180.0 \text{ uma}
 \end{array}$$

Debido a que la glucosa tiene un peso formular de 180.0 uma, un mol de esta sustancia tiene una masa de 180.0 g. En otras palabras, la C₆H₁₂O₆ tiene una masa molar de 180.0 g/mol.

Comprobación: La magnitud de nuestra respuesta parece razonable, y g/mol es la unidad adecuada para la masa molar.

Comentario: A la glucosa en ocasiones se le llama dextrosa. También se conoce como azúcar de la sangre, la glucosa se encuentra bastante en la naturaleza, ya que está presente en la miel y las frutas. Otros tipos de azúcares se utilizan como alimento y se convierten en glucosa en el estómago o hígado antes de que nuestro cuerpo la utilice como fuente de energía. Ya que la glucosa no requiere conversión alguna, con frecuencia se aplica vía intravenosa a los pacientes que requieren nutrición inmediata. Las personas que padecen de diabetes, deben dar un seguimiento cuidadoso a la cantidad de glucosa de su cuerpo (vea el recuadro “La química y la vida” de la sección 3.6).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la masa molar del Ca(NO₃)₂.

Respuesta: 164.1 g/mol.

Interconversión de masas y moles

Las conversiones de masa a moles y de moles a masa con frecuencia se realizan en los cálculos que involucran el concepto de mol. Estos cálculos se simplifican utilizando el análisis dimensional, como muestran los Ejercicios resueltos 3.10 y 3.11.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.10 | Conversión de gramos a moles

Calcule el número de moles de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en 5.380 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el número de gramos de una sustancia y su fórmula química, y se nos pide calcular el número de moles.

Estrategia: La masa molar de una sustancia proporciona el factor para convertir gramos a moles. La masa molar de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ es 180.0 g/mol (Ejercicio resuelto 3.9).

Resolución: Al utilizar 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180.0$ g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ para escribir el factor de conversión adecuado, tenemos

$$\text{Moles } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = (5.380 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180.0 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) = 0.02989 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Comprobación: Ya que 5.380 g es menor que la masa molar, una respuesta razonable es menor que un mol. Las unidades de nuestra respuesta (mol) son adecuadas. Los datos originales tienen cuatro cifras significativas, por lo que nuestra respuesta tiene cuatro cifras significativas.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántas moles de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) hay en 508 g de NaHCO_3 ?

Respuesta: 6.05 moles de NaHCO_3 .

■ EJERCICIO RESUELTO 3.11 | Conversión de moles a gramos

Calcule la masa, en gramos, de 0.433 moles de nitrato de calcio.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos el número de moles y el nombre de una sustancia, y se nos pide calcular el número de gramos en la muestra.

Estrategia: Para convertir moles a gramos, necesitamos la masa molar, la cual podemos calcular a través de la fórmula química y los pesos atómicos.

Resolución: Como el ion calcio es Ca^{2+} y el ion nitrato es NO_3^- , el nitrato de calcio es $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Si sumamos los pesos atómicos de los elementos del compuesto obtenemos un peso formular de 164.1 una. Al utilizar 1 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164.1$ g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para escribir el factor de conversión adecuado, tenemos

$$\text{Gramos de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = (0.433 \text{ mol } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \left(\frac{164.1 \text{ g } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \right) = 71.1 \text{ g } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

Comprobación: El número de moles es menor que 1, por lo que el número de gramos debe ser menor que la masa molar, 164.1 g. Si utilizamos números redondeados para un estimado, tenemos $0.5 \times 150 = 75$ g. La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Tanto las unidades (g) como el número de cifras significativas (3), son correctas.

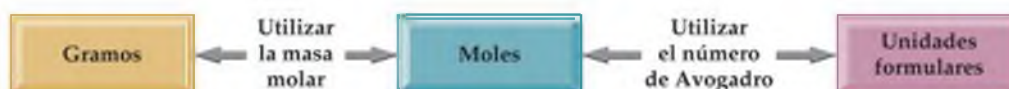
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la masa, en gramos, de (a) 6.33 moles de NaHCO_3 , y (b) 3.0×10^{-5} moles de ácido sulfúrico?

Respuestas: (a) 532 g, (b) 2.9×10^{-3} g.

► **Figura 3.10**

Procedimiento para interconvertir la masa y el número de unidades formulars de una sustancia. El número de moles de la sustancia está en el centro del cálculo; por lo tanto, el concepto de mol puede considerarse como el puente entre la masa de una sustancia, expresada en gramos, y el número de unidades formulars.

**Interconversión de masas y números de partículas**

El concepto de mol proporciona el puente entre la masa y el número de partículas. Para ilustrar cómo podemos interconvertir masa y número de partículas, calculemos el número de átomos de cobre en una moneda antigua de cobre de 1 centavo. Tal moneda pesa alrededor de 3 g, y asumiremos que es 100% de cobre:

$$\begin{aligned}\text{Átomos de Cu} &= (3 \text{ g Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol Cu}}{63.5 \text{ g Cu}} \right) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) \\ &= 3 \times 10^{22} \text{ átomos de Cu}\end{aligned}$$

Redondeamos nuestra respuesta a una cifra significativa porque utilizamos sólo una cifra significativa para la masa de la moneda. Observe cómo el análisis dimensional (Sección 1.6) proporciona una ruta sencilla de los gramos al número de átomos. La masa molar y el número de Avogadro se utilizan como factores de conversión para convertir gramos $\rightarrow$ moles $\rightarrow$ átomos. Observe también que nuestra respuesta es un número muy grande. Siempre que calcule el número de átomos, moléculas o iones de una muestra de materia cualquiera, puede esperar que la respuesta sea muy grande. En contraste, el número de moles de la muestra generalmente será mucho más pequeña, con frecuencia menor que 1. El procedimiento general para interconvertir masa y número de unidades formulars (átomos, moléculas, iones o lo que sea que represente la fórmula química) de una sustancia se resume en la figura 3.10 ▲.

EJERCICIO RESUELTO 3.12 Cálculo del número de moléculas y el número de átomos, a partir de la masa

(a) ¿Cuántas moléculas de glucosa hay en 5.23 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? (b) ¿Cuántos átomos de oxígeno hay en esta muestra?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el número de gramos y la fórmula química, y se nos pide calcular (a) el número de moléculas, y (b) el número de átomos de O en la muestra.

(a) Estrategia: La estrategia para determinar el número de moléculas en una cantidad dada de sustancia se resume en la figura 3.10. Debemos convertir 5.23 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ a moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, lo que después podemos convertir a moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. La primera conversión utiliza la masa molar de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180.0 \text{ g}$ de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. La segunda conversión utiliza el número de Avogadro.

Resolución:

Moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

$$\begin{aligned}&= (5.23 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180.0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \\ &= 1.75 \times 10^{22} \text{ moléculas de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\end{aligned}$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta es razonable. Debido a que la masa con que empezamos es menor que un mol, debe tener menos de 6.02×10^{23} moléculas. Podemos hacer una estimación aproximada de la respuesta: $5/200 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $2.5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{23} = 15 \times 10^{21} = 1.5 \times 10^{22}$ moléculas. Las unidades (moléculas) y las cifras significativas (tres) son adecuadas.

(b) Estrategia: Para determinar el número de átomos de O, utilizamos el hecho de que hay seis átomos de O en cada molécula de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Por lo tanto, si multiplicamos el número de moléculas $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ por el factor (6 átomos de O/1 molécula de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) obtenemos el número de átomos de O.

Resolución:

$$\begin{aligned}\text{Átomos de O} &= (1.75 \times 10^{22} \text{ moléculas de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{6 \text{ átomos de O}}{1 \text{ molécula de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \\ &= 1.05 \times 10^{23} \text{ átomos de O}\end{aligned}$$

Comprobación: La respuesta es simplemente 6 veces tan grande como la respuesta del inciso (a). El número de cifras significativas (tres) y las unidades (átomos de O) son correctas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuántas moléculas de ácido nítrico hay en 4.20 g de HNO_3 ? (b) ¿Cuántos átomos de O hay en esta muestra?

Respuestas: (a) 4.01×10^{22} moléculas de HNO_3 , (b) 1.20×10^{23} átomos de O.

3.5 FÓRMULAS EMPÍRICAS A PARTIR DEL ANÁLISIS

Como vimos en la sección 2.6, la fórmula empírica de una sustancia nos dice el número relativo de átomos de cada uno de los elementos que contiene. La fórmula empírica H_2O muestra que el agua contiene dos átomos de H por uno de O. Esta relación también se aplica en el nivel molar: 1 mol de H_2O contiene 2 moles de átomos de H y 1 mol de átomos de O. A la inversa, *la relación del número de moles de cada elemento en un compuesto, proporciona los subíndices de la fórmula empírica del compuesto*. De esta forma, el concepto de mol proporciona un medio para calcular fórmulas empíricas de sustancias químicas, como muestran los siguientes ejemplos.

El mercurio y el cloro se combinan para formar un compuesto que es 73.9% de mercurio y 26.1% de cloro, en masa. Esto significa que si tuviéramos una muestra de 100.0 g del sólido, ésta contendría 73.9 g de mercurio (Hg) y 26.1 g de cloro (Cl). En problemas de este tipo, podemos utilizar cualquier tamaño de muestra, pero para simplificar el cálculo de la masa a partir de un porcentaje utilizamos por lo general 100.0 g. Si utilizamos los pesos atómicos de los elementos para obtener las masas molares, podemos calcular el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$(73.9 \text{ g Hg}) \left(\frac{1 \text{ mol Hg}}{200.6 \text{ g Hg}} \right) = 0.368 \text{ mol Hg}$$

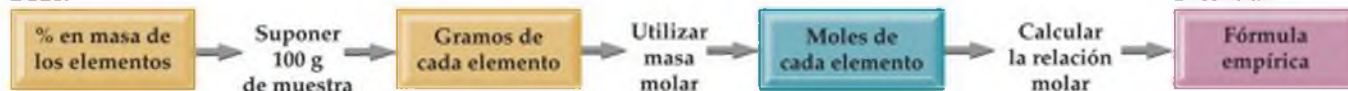
$$(26.1 \text{ g Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35.5 \text{ g Cl}} \right) = 0.735 \text{ mol Cl}$$

Después dividimos el número más grande de moles (0.735) entre el más pequeño (0.368) para obtener una relación molar Cl:Hg de 1.99:1:

$$\frac{\text{moles de Cl}}{\text{moles de Hg}} = \frac{0.735 \text{ mol Cl}}{0.368 \text{ mol Hg}} = \frac{1.99 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol Hg}}$$

Debido a errores experimentales, es posible que los resultados no produzcan números enteros en las relaciones de moles. El número 1.99 es muy cercano a 2, por lo que podemos concluir con confianza que la fórmula empírica del compuesto es HgCl_2 . La fórmula empírica es correcta, ya que sus subíndices son los números enteros más pequeños que expresan las relaciones de átomos presentes en el compuesto.  (Sección 2.6) El procedimiento general para determinar fórmulas empíricas se describe en la figura 3.11 ▼.

Dado:



▲ Figura 3.11 Procedimiento para calcular una fórmula empírica, a partir de su composición porcentual. La parte central del cálculo es determinar el número de moles de cada elemento en el compuesto. El procedimiento también se resume como “porcentaje a masa, masa a moles, dividir entre el más pequeño, multiplicar para obtener el entero”.

EJERCICIO RESUELTO 3.13 | Cálculo de una fórmula empírica

El ácido ascórbico (vitamina C) contiene 40.92% de C, 4.58% de H y 54.50% de O en masa. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido ascórbico?

SOLUCIÓN

Análisis: Vamos a determinar la fórmula empírica de un compuesto a partir de los porcentajes en masa de sus elementos.

Estrategia: La estrategia para determinar la fórmula empírica involucra los tres pasos dados en la figura 3.11.

Resolución: Primero, por simplicidad asumimos que tenemos exactamente 100 g de material (aunque cualquier masa puede utilizarse). Por lo tanto, en 100 g de ácido ascórbico tenemos

40.92 g C, 4.58 g H y 54.50 g O.

Segundo, calculamos el número de moles de cada elemento:

$$\text{Moles de C} = (40.92 \text{ g C}) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 3.407 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (4.58 \text{ g H}) \left(\frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} \right) = 4.54 \text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (54.50 \text{ g O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} \right) = 3.406 \text{ mol O}$$

Tercero, determinamos la relación que produzca el número de moles entero más pequeño dividiendo cada número de moles entre el número de moles más pequeño, 3.406:

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} = 1.000 \quad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \quad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1.000$$

La relación para el H se aleja mucho de 1 para atribuir la diferencia a un error experimental; de hecho, está bastante cerca de $1\frac{1}{3}$. Esto sugiere que si multiplicamos la relación por 3, obtendremos números enteros:

$$\text{C:H:O} = 3(1:1.33:1) = 3:4:3$$

Las relaciones molares de números enteros nos dan los subíndices de la fórmula empírica. Obteniéndose la siguiente:



Comprobación: Es tranquilizador que los subíndices sean números enteros de tamaño moderado. De lo contrario, no tendríamos muchas bases para juzgar qué tan razonable es nuestra respuesta.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 5.325 g de benzoato de metilo, un compuesto que se utiliza en la fabricación de perfumes, contiene 3.758 g de carbono, 0.316 g de hidrógeno y 1.251 g de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia?

Respuesta: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

Fórmula molecular a partir de la fórmula empírica

Para cualquier compuesto, la fórmula obtenida de las composiciones porcentuales siempre es la fórmula empírica. Podemos obtener la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica si tenemos el peso molecular o la masa molar del compuesto. *Los subíndices de la fórmula molecular de una sustancia siempre son múltiplos enteros, de los subíndices correspondientes en su fórmula empírica.* ∞ (Sección 2.6) Podemos encontrar este múltiplo si comparamos el peso formular empírico con el peso molecular:

$$\text{Múltiplo entero} = \frac{\text{peso molecular}}{\text{peso formular empírico}} \quad [3.11]$$

Por ejemplo, en el Ejercicio resuelto 3.13, la fórmula empírica del ácido ascórbico se determinó como $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, lo que da un peso formular empírico de $3(12.0 \text{ uma}) + 4(1.0 \text{ uma}) + 3(16.0 \text{ uma}) = 88.0 \text{ uma}$. El peso molecular determinado experimentalmente es de 176 uma. Por lo tanto, el peso molecular es 2 veces el peso formular empírico ($176/88.0 = 2.00$), y la fórmula molecular debe tener el doble de cada tipo de átomo de la fórmula empírica. Como consecuencia, multiplicamos por 2 los subíndices de la fórmula empírica para obtener la fórmula molecular: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.14 | Cómo determinar una fórmula molecular

El mesitileno, un hidrocarburo que se encuentra en pequeñas cantidades en el petróleo crudo, tiene una fórmula empírica de C_3H_4 . El peso molecular determinado experimentalmente para esta sustancia es de 121 uma. ¿Cuál es la fórmula molecular del mesitileno?

SOLUCIÓN

Análisis: Conocemos la fórmula empírica y el peso molecular, y se nos pide determinar la fórmula molecular.

Estrategia: Los subíndices de la fórmula molecular de un compuesto son múltiplos enteros de los subíndices de su fórmula empírica. Para encontrar el múltiplo adecuado, debemos comparar el peso molecular con el peso formular de la fórmula empírica.

Resolución: Primero calculamos el peso formular de la fórmula empírica, C_3H_4 :

$$3(12.0 \text{ uma}) + 4(1.0 \text{ uma}) = 40.0 \text{ uma}$$

Después dividimos el peso molecular entre el peso formular empírico para obtener el múltiplo que emplearemos para multiplicar los subíndices de C_3H_4 :

$$\frac{\text{Peso molecular}}{\text{Peso formular empírico}} = \frac{121}{40.0} = 3.02$$

Sólo las relaciones con números enteros tienen sentido físico, ya que debemos tratar con átomos enteros. En este caso, el 3.02 podría resultar de un pequeño error experimental en el peso molecular. Por lo tanto, multiplicamos por 3 cada subíndice de la fórmula empírica para obtener la fórmula molecular: C_9H_{12} .

Comprobación: Podemos confiar en el resultado porque al dividir el peso molecular entre el peso formular casi obtenemos un número entero.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El etilenglicol, la sustancia utilizada en el anticongelante para automóviles, se compone de 38.7% de C, 9.7% de H y 51.6% de O en masa. Su masa molar es 62.1 g/mol. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica del etilenglicol? (b) ¿Cuál es su fórmula molecular?

Respuestas: (a) CH_3O , (b) $C_2H_6O_2$.

Análisis por combustión

La fórmula empírica de un compuesto se basa en experimentos que dan el número de moles de cada elemento en una muestra del compuesto. La palabra “empírico” significa “basado en la observación y la experimentación”. Los químicos han ideado varias técnicas experimentales para determinar fórmulas empíricas. Una de ellas es el análisis por combustión, la cual se utiliza para compuestos que contienen principalmente carbono e hidrógeno como sus elementos componentes.

Cuando un compuesto que contiene carbono e hidrógeno arde por completo en un aparato como el que muestra la figura 3.12, el carbono del compuesto se convierte en CO_2 , y el hidrógeno en H_2O . (Sección 3.2) Las cantidades producidas de CO_2 y H_2O se determinan midiendo el incremento en la masa de los absorbentes de CO_2 y de H_2O . A partir de las masas de CO_2 y H_2O podemos calcular el número de moles de C y H en el compuesto original y, por lo tanto, la fórmula empírica. Si hay un tercer elemento presente en el compuesto, su masa puede determinarse restando las masas de C y H de la masa original del compuesto. El Ejercicio resuelto 3.15 ilustra cómo determinar la fórmula empírica de un compuesto que contiene C, H y O.



▲ Figura 3.12 Aparato para determinar los porcentajes de carbono e hidrógeno en un compuesto. El compuesto arde para formar CO_2 y H_2O . El óxido de cobre ayuda a oxidar pequeñas cantidades de carbono y de monóxido de carbono para formar dióxido de carbono, y para oxidar el hidrógeno y formar agua.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.15 | Cómo determinar una fórmula empírica a través del análisis por combustión

El alcohol isopropílico, una sustancia que se vende como alcohol para fricciones, se compone de C, H y O. La combustión de 0.255 g de alcohol isopropílico produce 0.561 g de CO_2 y 0.306 g de H_2O . Determine la fórmula empírica del alcohol isopropílico.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos indicó que el alcohol isopropílico contiene átomos de C, H y O, y tenemos las cantidades de CO_2 y H_2O producidas cuando una cantidad dada de alcohol arde. Debemos utilizar esta información para determinar la fórmula empírica del alcohol isopropílico, para lo cual se requiere que calculemos el número de moles de C, H y O en la muestra.

Estrategia: Podemos utilizar el concepto de mol para calcular el número de gramos de C presentes en el CO_2 , y el número de gramos de H presentes en el H_2O . Estos montos son las cantidades de C y H presentes en el alcohol isopropílico antes de la combustión. El número de gramos de O en el compuesto es igual a la masa del alcohol isopropílico menos la suma de las masas de C y H. Una vez que tenemos el número de gramos de C, H y O en la muestra, podemos proceder como en el Ejercicio resuelto 3.13. Podemos calcular el número de moles de cada elemento y determinar la relación molar, la cual nos proporciona los subíndices de la fórmula empírica.

Resolución: Para calcular el número de gramos de C, primero utilizamos la masa molar del CO_2 , 1 mol de $\text{CO}_2 = 44.0 \text{ g}$ de CO_2 , para convertir gramos de CO_2 a moles de CO_2 . Debido a que cada molécula de CO_2 sólo tiene 1 átomo de C, hay 1 mol de átomos de C por mol de moléculas de CO_2 . Este hecho nos permite convertir las moles de CO_2 a moles de C. Por último, utilizamos la masa molar del C, 1 mol de C = 12.0 g de C, para convertir moles de C a gramos de C. Al combinar estos tres factores de conversión, tenemos

$$\text{Gramos de C} = (0.561 \text{ g CO}_2) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{44.0 \text{ g CO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \right) \left(\frac{12.0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = 0.153 \text{ g C}$$

El cálculo del número de gramos de H a partir de los gramos de H_2O es similar, aunque debemos recordar que hay 2 moles de átomos de H por 1 mol de moléculas de H_2O :

$$\text{Gramos de H} = (0.306 \text{ g H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.0 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1.01 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right) = 0.0343 \text{ g H}$$

La masa total de la muestra, 0.255 g, es la suma de las masas de C, H y O. Por lo tanto, podemos calcular la masa de O de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Masa de O} &= \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H}) \\ &= 0.255 \text{ g} - (0.153 \text{ g} + 0.0343 \text{ g}) = 0.068 \text{ g O} \end{aligned}$$

Después calculamos el número de moles de C, H y O en la muestra:

$$\text{Moles de C} = (0.153 \text{ g C}) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.0 \text{ g C}} \right) = 0.0128 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (0.0343 \text{ g H}) \left(\frac{1 \text{ mol H}}{1.01 \text{ g H}} \right) = 0.0340 \text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (0.068 \text{ g O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16.0 \text{ g O}} \right) = 0.0043 \text{ mol O}$$

Para encontrar la fórmula empírica, debemos comparar el número relativo de moles de cada elemento en la muestra. Encontramos el número relativo de moles de cada elemento dividiendo cada número entre el número más pequeño, 0.0043. Entonces, la relación molar de C:H:O obtenida es 2.98:7.91:1.00. Los dos primeros números están muy cerca de los números enteros 3 y 8, lo que nos da la fórmula empírica $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Comprobación: Los subíndices resultaron números enteros de tamaño moderado, como se esperaba.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) El ácido caproico, al que se debe el desagradable olor de los calcetines sucios, se compone de átomos de C, H y O. La combustión de una muestra de 0.225 g de este compuesto produce 0.512 g de CO_2 y 0.209 g de H_2O . ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido caproico?

(b) El ácido caproico tiene una masa molar de 116 g/mol. ¿Cuál es su fórmula molecular?

Respuestas: (a) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, (b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

PIÉNSELO UN POCO

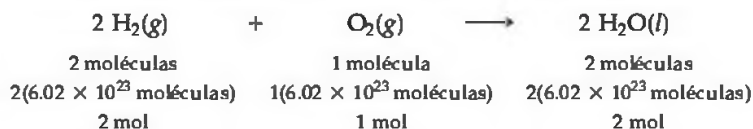
En el Ejercicio resuelto 3.15, ¿cómo explica el hecho de que las relaciones C:H:O son 2.98:7.91:1.00, en lugar de los enteros exactos 3:8:1?

3.6 INFORMACIÓN CUANTITATIVA A PARTIR DE ECUACIONES BALANCEADAS

En una ecuación química, los coeficientes representan los números relativos de moléculas en una reacción. El concepto de mol nos permite convertir esta información en las masas de las sustancias. Considere la siguiente ecuación balanceada:



Los coeficientes indican que dos moléculas de H_2 reaccionan con cada molécula de O_2 para formar dos moléculas de H_2O . Entonces, se desprende que los números de moles relativos son idénticos a los números relativos de moléculas:



Podemos generalizar esta observación para todas las ecuaciones químicas balanceadas: *los coeficientes de una ecuación química balanceada indican tanto el número relativo de moléculas (o unidades formularias) en la reacción, como los números relativos de moles.* La tabla 3.3 ▼ resume un poco más este resultado, y muestra cómo corresponde con la ley de la conservación de la masa. Observe que la masa total de los reactivos (4.0 g + 32.0 g) es igual a la masa total de los productos (36.0 g).

TABLA 3.3 ■ Información de una ecuación química balanceada

Ecuación:	2 H ₂ (g)	+	O ₂ (g)	→	2 H ₂ O(l)
Moléculas:	2 moléculas de H ₂	+	1 molécula de O ₂	→	2 moléculas de H ₂ O
					
Masa (uma):	4.0 uma H ₂	+	32.0 uma O ₂	→	36.0 uma H ₂ O
Cantidad (mol):	2 mol H ₂	+	1 mol O ₂	→	2 mol H ₂ O
Masa (g):	4.0 g H ₂	+	32.0 g O ₂	→	36.0 g H ₂ O

Las cantidades 2 moles de H₂, 1 mol de O₂ y 2 moles de H₂O, las cuales son proporcionadas por los coeficientes de la ecuación 3.12, se conocen como *cantidades estequiométricamente equivalentes*. La relación entre estas cantidades puede representarse como



donde el símbolo $\rightleftharpoons$ significa “estequiométricamente equivalente a”. En otras palabras, la ecuación 3.12 muestra 2 moles de H₂ y 1 mol de O₂ que forman 2 moles de H₂O. Estas relaciones estequiométricas pueden utilizarse para convertir entre cantidades de reactivos y productos en una reacción química. Por ejemplo, el número de moles de H₂O producidas a partir de 1.57 moles de O₂ puede calcularse de la siguiente forma:

$$\text{Moles de H}_2\text{O} = (1.57 \text{ mol O}_2) \left(\frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol O}_2} \right) = 3.14 \text{ mol H}_2\text{O}$$

PIÉNSELO UN POCO

Cuando 1.57 moles de O₂ reaccionan con H₂ para formar H₂O, ¿cuántas moles de H₂ se consumen en el proceso?

Como ejemplo adicional, considere la combustión de butano (C₄H₁₀), el combustible que se encuentra en los encendedores:



Calculemos la masa de CO₂ producida cuando se quema 1.00 g de C₄H₁₀. Los coeficientes de la ecuación 3.13 nos indican cómo la cantidad de C₄H₁₀ consumida se relaciona con la cantidad de CO₂ producida: 2 moles de C₄H₁₀ = 8 moles de CO₂. Para utilizar esta relación debemos utilizar la masa molar del C₄H₁₀ para convertir los gramos de C₄H₁₀ en moles de C₄H₁₀. Ya que 1 mol de C₄H₁₀ = 58.0 g de C₄H₁₀, tenemos

$$\begin{aligned} \text{Moles de C}_4\text{H}_{10} &= (1.00 \text{ g C}_4\text{H}_{10}) \left(\frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58.0 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \right) \\ &= 1.72 \times 10^{-2} \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \end{aligned}$$

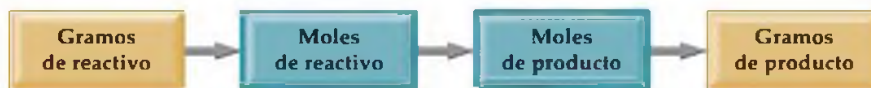
Entonces podemos utilizar el factor estequiométrico de la ecuación balanceada, 2 moles de C₄H₁₀ = 8 moles de CO₂, para calcular los moles de CO₂:

$$\begin{aligned} \text{Moles de CO}_2 &= (1.72 \times 10^{-2} \text{ mol C}_4\text{H}_{10}) \left(\frac{8 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right) \\ &= 6.88 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \end{aligned}$$

Por último, podemos calcular la masa de CO_2 , en gramos, utilizando la masa molar de CO_2 (1 mol de $\text{CO}_2 = 44.0 \text{ g de } \text{CO}_2$):

$$\begin{aligned}\text{Gramos de } \text{CO}_2 &= (6.88 \times 10^{-2} \text{ mol } \text{CO}_2) \left(\frac{44.0 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \right) \\ &= 3.03 \text{ g } \text{CO}_2\end{aligned}$$

Por lo tanto, la secuencia de conversión es



Estos pasos pueden combinarse en una sola secuencia de factores:

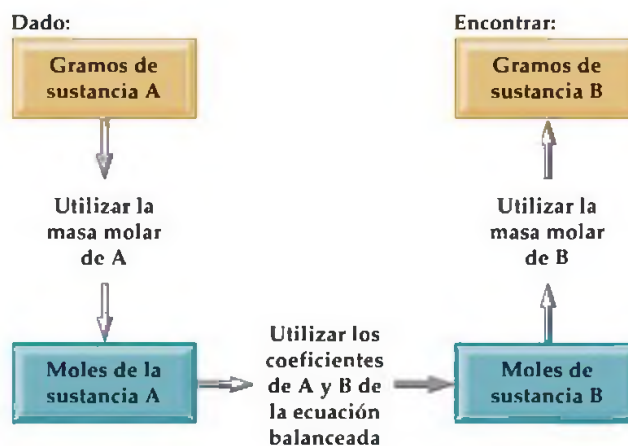
$$\begin{aligned}\text{Gramos de } \text{CO}_2 &= (1.00 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_{10}) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}{58.0 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_{10}} \right) \left(\frac{8 \text{ mol } \text{CO}_2}{2 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}} \right) \left(\frac{44.0 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \right) \\ &= 3.03 \text{ g } \text{CO}_2\end{aligned}$$

De forma similar podemos calcular la cantidad de O_2 consumida, o la cantidad de H_2O producida en esta reacción. Por ejemplo, para calcular la cantidad de O_2 consumida, podemos nuevamente basarnos en los coeficientes de la ecuación balanceada para obtener el factor estequiométrico adecuado: 2 moles de $\text{C}_4\text{H}_{10} = 13 \text{ moles de } \text{O}_2$:

$$\begin{aligned}\text{Gramos de } \text{O}_2 &= (1.00 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_{10}) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}{58.0 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_{10}} \right) \left(\frac{13 \text{ mol } \text{O}_2}{2 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}} \right) \left(\frac{32.0 \text{ g } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{O}_2} \right) \\ &= 3.59 \text{ g } \text{O}_2\end{aligned}$$

La figura 3.13 resume el método general utilizado para calcular las cantidades de sustancias consumidas o producidas en las reacciones químicas. La ecuación química balanceada proporciona el número relativo de moles de reactivos y productos en la reacción.

► **Figura 3.13 Procedimiento para calcular cantidades de reactivos o productos en una reacción.** Es posible calcular el número de gramos de un reactivo consumido o de un producto formado en una reacción, comenzando con el número de gramos de uno de los otros reactivos o productos. Observe cómo se utilizan las masas molares y los coeficientes de la ecuación balanceada.



PIÉNSELO UN POCO

Si 20.00 g de un compuesto reaccionan completamente con 30.00 g de otro compuesto en una reacción de combinación, ¿cuántos gramos de producto se forman?

EJERCICIO RESUELTO 3.16 | Cómo calcular cantidades de reactivos y productos

¿Cuántos gramos de agua se producen en la oxidación de 1.00 g de glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona la masa de un reactivo y se nos pide determinar la masa de un producto en la ecuación dada.

Estrategia: La estrategia general, como describe la figura 3.13, necesita tres pasos. Primero, la cantidad de $C_6H_{12}O_6$ debe convertirse de gramos a moles. Segundo, podemos utilizar la ecuación balanceada, la cual relaciona los moles de $C_6H_{12}O_6$ con los moles de H_2O : 1 mol de $C_6H_{12}O_6 \rightleftharpoons 6$ moles de H_2O . Tercero, debemos convertir los moles de H_2O a gramos.

Resolución: Primero, utilizamos la masa molar de $C_6H_{12}O_6$ para convertir gramos de $C_6H_{12}O_6$ a moles de $C_6H_{12}O_6$:

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right)$$

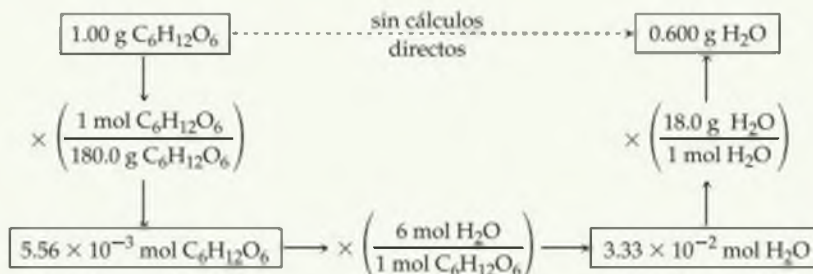
Segundo, utilizamos la ecuación balanceada para convertir los moles de $C_6H_{12}O_6$ en moles de H_2O :

$$\text{Moles de } H_2O = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) \left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right)$$

Tercero, utilizamos la masa molar de H_2O para convertir de moles de H_2O a gramos de H_2O :

$$\begin{aligned} \text{Gramos de } H_2O &= (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) \left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right) \left(\frac{18.0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \right) \\ &= 0.600 \text{ g } H_2O \end{aligned}$$

Los pasos pueden resumirse en un diagrama como el de la figura 3.13:



Comprobación: Un estimado de la magnitud de nuestra respuesta, $18/180 = 0.1$ y $0.1 \times 6 = 0.6$, coincide con el cálculo exacto. Las unidades, gramos de H_2O , son correctas. Los datos iniciales tienen tres cifras significativas, por lo que tres cifras significativas en la respuesta es correcto.

Comentario: Una persona promedio ingiere 2 L de agua por día, y elimina 2.4 L. La diferencia entre 2 L y 2.4 L se produce en el metabolismo de los alimentos, como la oxidación de la glucosa (*metabolismo* es un término general que se utiliza para describir todos los procesos químicos de un animal o una planta). Por otra parte, la rata del desierto (rata canguro) aparentemente nunca bebe agua; sobrevive con el agua metabólica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de $KClO_3$ se utiliza en general para preparar pequeñas cantidades de O_2 en el laboratorio: $2 KClO_3(s) \longrightarrow 2 KCl(s) + 3 O_2(g)$. ¿Cuántos gramos de O_2 pueden prepararse a partir de 4.50 g de $KClO_3$?

Respuesta: 1.77 g.

■ EJERCICIO RESUELTO 3.17 | Cómo calcular cantidades de reactivos y productos

El hidróxido de litio sólido se utiliza en vehículos espaciales para eliminar el dióxido de carbono exhalado por los astronautas. El hidróxido de litio reacciona con el dióxido de carbono gaseoso para formar carbonato de litio sólido y agua líquida. ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono puede absorber 1.00 g de hidróxido de litio?

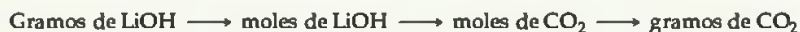
SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona una descripción verbal de una reacción y se nos pide calcular el número de gramos de un reactivo que reacciona con 1.00 g de otro.

Estrategia: La descripción verbal de la reacción puede utilizarse para escribir una ecuación balanceada:



Se nos proporciona los gramos de $LiOH$ y se nos pide calcular los gramos de CO_2 . Podemos realizar este cálculo utilizando la siguiente secuencia de conversiones:



La conversión de gramos de $LiOH$ a moles de $LiOH$ requiere la masa molar de $LiOH$ ($6.94 + 16.00 + 1.01 = 23.95$ g/mol). La conversión de moles de $LiOH$ a moles de CO_2 se basa en la ecuación química balanceada: 2 moles de $LiOH \rightleftharpoons 1$ mol de CO_2 . Para convertir el número de moles de CO_2 a gramos, debemos utilizar la masa molar de CO_2 : $12.01 + 2(16.00) = 44.01$ g/mol.

Resolución:

$$(1.00 \text{ g LiOH}) \left(\frac{1 \text{ mol LiOH}}{23.95 \text{ g LiOH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ mol LiOH}} \right) \left(\frac{44.01 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = 0.919 \text{ g CO}_2$$

Comprobación: Observe que $23.95 \approx 24$, $24 \times 2 = 48$ y $44/48$ es ligeramente menor que 1. La magnitud de la respuesta es razonable si nos basamos en la cantidad inicial de LiOH; las cifras significativas y las unidades también son adecuadas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El propano, C_3H_8 , es un combustible común utilizado para cocinar y en calefacción. ¿Qué masa de O_2 se consume en la combustión de 1.00 g de propano?

Respuesta: 3.64 g.

La química y la vida

MONITOREO DE LA GLUCOSA

Más de 20 millones de estadounidenses tienen diabetes. En el mundo, el número se aproxima a 172 millones. La diabetes es un desorden del metabolismo en el que el cuerpo no puede producir o utilizar en forma adecuada la hormona insulina. Una señal que indica que una persona es diabética es que la concentración de glucosa en su sangre sea mayor de lo normal. Por lo tanto, las personas que son diabéticas necesitan medir las concentraciones de glucosa en su sangre de manera regular. La diabetes no tratada puede causar severas complicaciones, como ceguera y pérdida de extremidades.

¿Cómo se relaciona la insulina con la glucosa? El cuerpo convierte en glucosa casi todos los alimentos que ingerimos. Después de la digestión, la glucosa llega a las células mediante el torrente sanguíneo; las células necesitan glucosa para vivir. La insulina debe estar presente para que la glucosa entre en las células. De manera normal, el cuerpo ajusta automáticamente la concentración de insulina de acuerdo con la concentración de glucosa presente después de comer. Sin embargo, en una persona diabética, se produce muy poca o nada de insulina (diabetes tipo 1), o las células no pueden tomarla adecuadamente (diabetes tipo 2). El resultado es que la concentración de glucosa en sangre es demasiado alta. Las personas por lo regular tienen un intervalo de 70-120 mg de glucosa por decilitro de sangre (alrededor de 4-6 mmol de glucosa por litro de sangre). Si una persona no ha comido durante 8 horas o más, se le diagnosticaría como diabética si los niveles de glucosa fueran de 126 mg/dL o más altos. En Estados Unidos, los diabéticos miden sus concentraciones de glucosa en sangre en mg/dL; en Europa, utilizan diferentes unidades, millonésimas de mol de glucosa por litro de sangre.

Los medidores de glucosa funcionan cuando se introduce la sangre de una persona, que generalmente se obtiene mediante

un pinchazo en el dedo, sobre una pequeña tira de papel que contiene varias sustancias químicas que reaccionan específicamente con la glucosa. Al insertar la tira en un pequeño lector que funciona con pilas, éste proporciona la concentración de glucosa (Figura 3.14 ▼). El mecanismo real de la lectura de salida varía según el dispositivo; puede ser una pequeña corriente eléctrica o una medida de luz producida en una reacción química. Según el resultado, una persona diabética podría necesitar una inyección de insulina o simplemente dejar de comer golosinas por algún tiempo.



▲ **Figura 3.14 Medidor de glucosa.** Éste es un ejemplo de un medidor comercial de glucosa y su lectura de salida.

3.7 REACTIVOS LIMITANTES

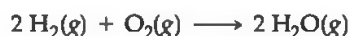
Suponga que quiere preparar varios emparedados que contengan una rebanada de queso y dos rebanadas de pan para cada emparedado. Si utilizamos P = pan, Q = queso y P_2Q = emparedado, la receta para preparar un emparedado podría representarse como una ecuación química:



Si tiene 10 rebanadas de pan y 7 de queso, podrá preparar solamente 5 emparedados antes de quedarse sin pan. Tendrá 2 rebanadas de queso sobrantes. La cantidad de pan disponible limita el número de emparedados.

Una situación análoga ocurre en las reacciones químicas cuando uno de los reactivos se consume antes que los demás. La reacción se detiene tan pronto como se consume en su totalidad cualquiera de los reactivos, dejando los reactivos en

exceso como sobrantes. Por ejemplo, suponga que tenemos una mezcla de 10 moles de H_2 y 7 moles de O_2 , los cuales reaccionan para formar agua:



Debido a que 2 moles de $\text{H}_2 \rightleftharpoons 1$ mol de O_2 , el número de moles de O_2 necesario para reaccionar con todo el H_2 es

$$\text{Moles de O}_2 = (10 \text{ mol H}_2) \left(\frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol H}_2} \right) = 5 \text{ mol O}_2$$

Como teníamos disponibles 7 moles de O_2 al inicio de la reacción, 7 moles de $\text{O}_2 - 5$ moles de $\text{O}_2 = 2$ moles de O_2 todavía estarán presentes cuando se consuma todo el H_2 . El ejemplo que hemos considerado se ilustra en nivel molecular, en la figura 3.15 ▶.

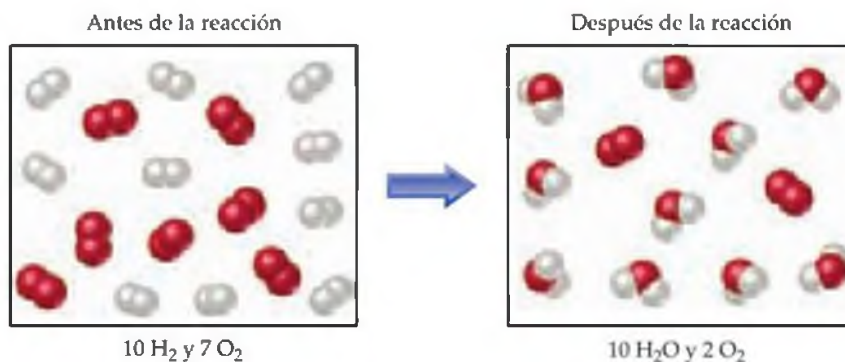
El reactivo que se consume totalmente en una reacción se conoce como **reactivo limitante**, ya que determina, o limita la cantidad de producto formado. Los otros reactivos a veces se conocen como *reactivos en exceso*. En nuestro ejemplo, el H_2 es el reactivo limitante, lo que significa que una vez que se consuma todo el H_2 , la reacción se detendrá. El O_2 es el reactivo en exceso, y algo de él queda cuando la reacción se detiene.

No existen restricciones sobre las cantidades iniciales de reactivos en cualquier reacción. De hecho, muchas reacciones se llevan a cabo utilizando un reactivo en exceso. Sin embargo, las cantidades de los reactivos consumidos y las cantidades de los productos formados están restringidas por la cantidad del reactivo limitante. Cuando una reacción de combustión se lleva a cabo al aire libre, hay oxígeno de sobra y, por lo tanto, es el reactivo en exceso. Tal vez ha tenido la experiencia desafortunada de quedarse sin gasolina mientras manejaba. El automóvil se detiene porque se quedó sin el reactivo limitante de la reacción de combustión, el combustible.

Antes de que dejemos el ejemplo actual, resumamos los datos en forma tabular:

	$2 \text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\longrightarrow$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Cantidades iniciales:	10 moles		7 moles		0 moles
Cambio (reacción):	-10 moles		-5 moles		+10 moles
Cantidades finales:	0 moles		2 moles		10 moles

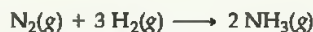
Las cantidades iniciales de los reactivos son con las que comenzamos (10 moles de H_2 y 7 moles de O_2). La segunda línea de la tabla (cambio) resume las cantidades de los reactivos consumidos y la cantidad de producto formado en la reacción. Estas cantidades están restringidas por la cantidad de reactivo limitante, y depende de los coeficientes de la ecuación balanceada. La relación molar $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 10:5:10$ conforma la relación de los coeficientes en la ecuación balanceada, 2:1:2. Los cambios son negativos para los reactivos porque se consumen durante la reacción, y positivos para el producto porque se forman durante la reacción. Por último, las cantidades en la tercera línea de la tabla (cantidades finales) dependen de las cantidades iniciales y sus cambios, y estas cantidades se obtienen sumando los números correspondientes a la cantidad inicial y el cambio, para cada columna. No queda cantidad alguna del reactivo limitante (H_2) al final de la reacción; lo que queda son 2 moles de O_2 y 10 moles de H_2O .



▲ **Figura 3.15** Ejemplo que ilustra un reactivo limitante. Debido a que el H_2 se consumió completamente, en este caso él es el reactivo limitante. Como hay un exceso estequiométrico de O_2 , queda algo al final de la reacción. La cantidad de H_2O producida se relaciona directamente con la cantidad de H_2 consumida.

EJERCICIO RESUELTO 3.18 | Cómo calcular la cantidad de producto formado a partir de un reactivo limitante

El proceso comercial más importante para convertir el N_2 del aire en compuestos que contengan nitrógeno se basa en la reacción de N_2 y H_2 para formar amoníaco (NH_3):



¿Cuántas moles de NH_3 pueden formarse a partir de 3.0 moles de N_2 y 6.0 moles de H_2 ?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el número de moles de producto, NH_3 , dadas las cantidades de cada reactivo, N_2 y H_2 , disponibles en una reacción. Por lo tanto, éste es un problema de reactivo limitante.

Estrategia: Si suponemos que un reactivo se consumió totalmente, podemos calcular cuánto del segundo reactivo se necesita en la reacción. Si comparamos la cantidad calculada con la disponible, podemos determinar cuál es el reactivo limitante. Después podemos proceder con el cálculo, utilizando la cantidad del reactivo limitante.

Resolución: El número de moles de H_2 necesario para consumir totalmente 3.0 moles de N_2 es:

$$\text{Moles de } H_2 = (3.0 \text{ mol } N_2) \left(\frac{3 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } N_2} \right) = 9.0 \text{ mol } H_2$$

Debido a que sólo están disponibles 6.0 moles de H_2 , nos quedaremos sin H_2 antes de que se termine el N_2 , por lo que el H_2 será el reactivo limitante. Utilizamos la cantidad de reactivo limitante, H_2 , para calcular la cantidad de NH_3 producido:

$$\text{Moles de } NH_3 = (6.0 \text{ mol } H_2) \left(\frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2} \right) = 4.0 \text{ mol } NH_3$$

Comentario: La tabla de la derecha resume este ejemplo:

	$N_2(g)$	+	$3 H_2(g)$	$\longrightarrow$	$2 NH_3(g)$
Cantidades iniciales:	3.0 moles		6.0 moles		0 moles
Cambio (reacción):	-2.0 moles		-6.0 moles		+4.0 moles
Cantidades finales:	1.0 moles		0 moles		4.0 moles

Observe que podemos calcular no sólo el número de moles de NH_3 formado, sino también el número de moles de cada uno de los reactivos que permanecen después de la reacción. También observe que aunque el número de moles de H_2 presentes al comienzo de la reacción es mayor que el número de moles de N_2 presentes, el H_2 sigue siendo el reactivo limitante, debido a que su coeficiente es más grande en la ecuación balanceada.

Comprobación: La tabla de resumen muestra que la relación molar de los reactivos utilizados y productos formados se ajusta a los coeficientes de la ecuación balanceada, 1:3:2. Además, como el H_2 es el reactivo limitante, se consume totalmente en la reacción, dejando 0 moles al final. Debido a que 6.0 moles de H_2 tiene dos cifras significativas, nuestra respuesta tiene dos cifras significativas.

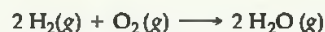
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la reacción $2 Al(s) + 3 Cl_2(g) \longrightarrow 2 AlCl_3(s)$. Se permite que reaccione una mezcla de 1.50 moles de Al y 3.00 moles de Cl_2 . (a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Cuántas moles de $AlCl_3$ se forman? (c) ¿Cuántas moles del reactivo en exceso permanecen al final de la reacción?

Respuestas: (a) Al , (b) 1.50 mol, (c) 0.75 mol Cl_2 .

EJERCICIO RESUELTO 3.19 | Cómo calcular la cantidad de producto formado a partir de un reactivo limitante

Considere la siguiente reacción que ocurre en una celda de combustible:



Esta reacción, realizada adecuadamente, produce agua y energía en forma de electricidad. Suponga que una celda de combustible se instala con 150 g de hidrógeno gaseoso y 1500 gramos de oxígeno gaseoso (cada medición está dada con dos cifras significativas). ¿Cuántos gramos de agua puede formarse?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la cantidad de un producto, dadas las cantidades de dos reactivos, por lo que se trata de un problema de reactivo limitante.

Estrategia: Primero debemos identificar al reactivo limitante. Para lograrlo, podemos calcular el número de moles de cada reactivo y comparar su relación con lo requerido por la ecuación balanceada. Después utilizamos la cantidad de reactivo limitante para calcular la masa de agua que se forma.

Resolución: A partir de la ecuación balanceada, tenemos las siguientes relaciones estequiométricas:



Si utilizamos la masa molar de cada sustancia, podemos calcular el número de moles de cada reactivo:

$$\text{Moles de H}_2 = (150 \text{ g H}_2) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{2.00 \text{ g H}_2} \right) = 75 \text{ mol H}_2$$

$$\text{Moles de O}_2 = (1500 \text{ g O}_2) \left(\frac{1 \text{ mol O}_2}{32.0 \text{ g O}_2} \right) = 47 \text{ mol O}_2$$

Así, hay más moles de H₂ que de O₂. Sin embargo, los coeficientes de la ecuación balanceada indican que la reacción requiere 2 moles de H₂ por 1 mol de O₂. Por lo tanto, para que reaccionara completamente todo el O₂, necesitaríamos $2 \times 47 = 94$ moles de H₂. Debido a que sólo hay 75 moles de H₂, éste es el reactivo limitante. Entonces, utilizamos la cantidad de H₂ para calcular la cantidad de producto formado. Podemos comenzar este cálculo con los gramos de H₂, pero podemos evitar un paso si comenzamos con las moles de H₂ que calculamos antes en el ejercicio:

$$\begin{aligned} \text{Gramos de H}_2\text{O} &= (75 \text{ mol H}_2) \left(\frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2} \right) \left(\frac{18.0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) \\ &= 1400 \text{ g H}_2\text{O} \text{ (dos cifras significativas)} \end{aligned}$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta parece razonable. Las unidades son correctas, y el número de cifras significativas (dos) corresponde con las del número de gramos de los materiales iniciales.

Comentario: También podíamos haber utilizado la cantidad del reactivo limitante, H₂, para determinar la cantidad de O₂ utilizado (37.5 moles = 1200 g). El número de gramos de oxígeno en exceso que permanece al final de la reacción equivale a la cantidad inicial menos la cantidad consumida en la reacción, $1500 \text{ g} - 1200 \text{ g} = 300 \text{ g}$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una cinta de zinc metálico con una masa de 2.00 g se coloca en una disolución acuosa que contiene 2.50 g de nitrato de plata, lo que ocasiona la siguiente reacción:



(a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Cuántos gramos de Ag se formarán? (c) ¿Cuántos gramos de Zn(NO₃)₂ se formarán? (d) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedarán al final de la reacción?

Respuestas: (a) AgNO₃, (b) 1.59 g, (c) 1.39 g, (d) 1.52 g Zn.

Rendimientos teóricos

La cantidad de producto que, según los cálculos, se forma cuando reacciona todo el reactivo limitante, se conoce como **rendimiento teórico**. La cantidad de producto que en realidad se obtiene en una reacción se conoce como **rendimiento real**. El rendimiento real casi siempre es menor que (y nunca mayor que) el rendimiento teórico. Existen muchas razones para esta diferencia. Por ejemplo, es posible que parte de los reactivos no reaccione, o que reaccione de manera diferente a la deseada (reacciones secundarias). Además, no siempre es posible recuperar todo el producto de la mezcla de reacción. El **rendimiento porcentual** de una reacción relaciona al rendimiento real con el teórico (calculado):

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \quad [3.14]$$

Estrategias en química

CÓMO HACER UN EXAMEN

A estas alturas de su curso de química, es probable que enfrente su primer examen extenso. La mejor manera de prepararse para el examen es estudiar y hacer la tarea lo mejor posible, y asegurarse de obtener ayuda del profesor sobre cualquier tema que considere confuso. (Vea los consejos para aprender y estudiar química que aparecen en el prefacio del libro). Presentaremos en este momento algunas guías que le serán de utilidad para hacer un examen.

De acuerdo con la naturaleza de su curso, el examen podría consistir en una variedad de preguntas de distintos tipos; consideremos algunas de las más comunes, y cómo puede abordarlas de la mejor manera.

1. **Preguntas de opción múltiple** En cursos donde asisten muchas personas, el dispositivo de prueba más común es el de preguntas de opción múltiple. Se le proporciona el problema, y generalmente se le dan cuatro o cinco respuestas posibles de las que debe seleccionar la correcta. De lo primero que debe darse cuenta es que el profesor ha escrito la pregunta de tal forma que todas las opciones parezcan correctas a primera vista (podrían existir pocos puntos que le ofrezcan opciones que pudiera decir que son erróneas, incluso sin saber mucho

sobre el concepto que se está evaluando). Por lo tanto, no debe sacar la conclusión apresurada de que debido a que alguna de las opciones parece correcta, ésta lo sea.

Si una pregunta de opción múltiple requiere realizar un cálculo, realícelo, rápidamente compruebe dos veces su trabajo, y *sólo entonces* compare su respuesta con las opciones. Si encuentra una concordancia, probablemente habrá encontrado la respuesta correcta. No obstante, recuerde que su profesor ha previsto los errores más comunes que uno puede cometer al resolver un problema dado, y es probable que haya pensado en las respuestas incorrectas resultantes de tales errores. Siempre compruebe dos veces su razonamiento y asegúrese de utilizar el análisis dimensional para llegar a la respuesta correcta, con las unidades correctas.

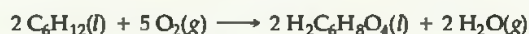
En las preguntas de opción múltiple que no requieren cálculos, si no está seguro de la opción correcta, elimine todas las opciones que esté seguro que son incorrectas. Además, el razonamiento que utilizó para eliminar las opciones incorrectas le ayudarán a razonar sobre la que es correcta.

2. **Cálculos en los que debe mostrar su trabajo** Su profesor puede presentarle un problema numérico en el que debe mostrar su

■ EJERCICIO RESUELTO 3.20

Cómo calcular el rendimiento teórico y el rendimiento porcentual para una reacción

El ácido adípico, $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, se utiliza para producir nylon. El ácido se fabrica comercialmente por medio de una reacción controlada entre ciclohexano (C_6H_{12}) y O_2 :



- (a) Suponga que lleva a cabo esta reacción comenzando con 25.0 g de ciclohexano, y que éste es el reactivo limitante. ¿Cuál es el rendimiento teórico del ácido adípico?
- (b) Si obtiene 33.5 g de ácido adípico a partir de su reacción, ¿cuál es el rendimiento porcentual del ácido adípico?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona una ecuación química y la cantidad del reactivo limitante (25.0 g de C_6H_{12}). Se nos pide que calculemos el rendimiento teórico de un producto ($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$), y después que calculemos su rendimiento porcentual si en realidad sólo se obtienen 33.5 g de la sustancia.

Estrategia: (a) El rendimiento teórico, que es la cantidad calculada de ácido adípico formada en la reacción, puede calcularse utilizando la siguiente secuencia de conversiones:



- (b) El rendimiento porcentual se calcula comparando el rendimiento real (33.5 g) con el rendimiento teórico mediante la ecuación 3.14.

Resolución:

$$\begin{aligned} \text{(a) Gramos de H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 &= (25.0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}) \left(\frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}}{84.0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4}{2 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}} \right) \left(\frac{146.0 \text{ g H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4} \right) \\ &= 43.5 \text{ g H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \end{aligned}$$

$$\text{(b) Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% = \frac{33.5 \text{ g}}{43.5 \text{ g}} \times 100\% = 77.0\%$$

Comprobación: Nuestra respuesta al inciso (a) tiene la magnitud, unidades y cifras significativas adecuadas. En el inciso (b), la respuesta es menor que el 100%, como debe ser.

trabajo al llegar a la solución. En preguntas de este tipo, es probable que reciba un crédito parcial aunque no llegue a la respuesta correcta, dependiendo de si el profesor puede seguir su línea de razonamiento. Por lo tanto, es importante que sea tan claro y organizado como sea posible, dada la presión del examen que está realizando. Cuando aborde estas preguntas, resulta útil que se tome un momento para pensar en la dirección que va a tomar para resolver el problema. Es probable que desee escribir algunas palabras o un diagrama en papel para indicar su método. Después anote sus cálculos tan claro como pueda. Muestre las unidades de cada número que escriba, y utilice el análisis dimensional tanto como pueda, para que muestre cómo se cancelan las unidades.

3. *Preguntas que requieren dibujos* Algunas veces una pregunta de examen requerirá que dibuje una estructura química, un diagrama relacionado con enlaces químicos o una figura que muestre algún tipo de proceso químico. Las preguntas de este tipo vendrán más adelante en el curso, pero es útil hablar de ellas en este momento (debe revisar este recuadro antes de realizar un examen para recordarse a sí mismo las buenas

prácticas en una evaluación). Asegúrese de rotular su dibujo de la manera más completa posible.

4. *Otros tipos de preguntas* Otras preguntas de examen que puede encontrar son las de falso-verdadero, y otras en las que se le proporciona una lista y se le pide que indique cuáles miembros de la lista concuerdan con algún criterio dado en la pregunta. Con frecuencia los estudiantes responden erróneamente tales preguntas porque, en su desesperación, no comprenden la naturaleza de la pregunta. Cualquiera que sea la forma de la pregunta, pregúntese lo siguiente: ¿Qué está evaluando el profesor aquí? ¿Qué material se supone debo saber para contestar esta pregunta?

Por último, si resulta que simplemente no comprende cómo llegar a una respuesta razonada de una pregunta, no insista en esa pregunta. Márquela y continúe con la siguiente. Si el tiempo lo permite, puede volver a las preguntas que no respondió, pero insistir en una pregunta cuando nada viene a la mente es desperdiciar el tiempo que puede necesitar para concluir el examen.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine que se encuentra trabajando en la forma de mejorar el proceso por medio del cual una mena de hierro que contiene Fe_2O_3 se convierte en hierro. En sus pruebas desarrolla la siguiente reacción a pequeña escala:



(a) Si comienza con 150 g de Fe_2O_3 como el reactivo limitante, ¿cuál es el rendimiento teórico de Fe? (b) Si el rendimiento real de Fe en sus pruebas fue de 87.9 g, ¿cuál fue el rendimiento porcentual?

Respuestas: (a) 105 g Fe, (b) 83.7%.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 3.1 El estudio de relaciones cuantitativas entre las fórmulas químicas y las ecuaciones químicas se conoce como **estequiometría**. Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la ley de la conservación de la masa, la cual establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos. El mismo número de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química. Una **ecuación química balanceada** muestra igual número de átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación. Las ecuaciones se balancean colocando los coeficientes antes de las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos de una reacción, y *no* cambiando los subíndices de las fórmulas químicas.

Sección 3.2 Entre los tipos de reacciones descritas en este capítulo se encuentran (1) las **reacciones de combinación**, en las que dos reactivos se combinan para formar un producto; (2) las **reacciones de descomposición**, en las que un solo reactivo forma dos o más productos, y (3) las **reacciones**

de combustión en oxígeno, en las que un hidrocarburo o un compuesto relacionado reacciona con O_2 para formar CO_2 y H_2O .

Sección 3.3 Se puede obtener información cuantitativa abundante a partir de fórmulas químicas y de ecuaciones químicas balanceadas utilizando pesos atómicos. El **peso formular** de un compuesto equivale a la suma de los pesos atómicos de los átomos en su fórmula. Si la fórmula es molecular, el peso formular también se conoce como **peso molecular**. Los pesos atómicos y los pesos formulars pueden utilizarse para determinar la composición elemental de un compuesto.

Sección 3.4 Un mol de cualquier sustancia es el **número de Avogadro** (6.02×10^{23}) de unidades formulars de esa sustancia. La masa de 1 mol de átomos, moléculas o iones (la **masa molar**) equivale al peso formular de ese material expresado en gramos. Por ejemplo, la masa de una molécula de H_2O es de 18 uma, por lo que la masa de 1 mol de H_2O es 18 g. Es decir, la masa molar del H_2O es 18 g/mol.

Sección 3.5 La fórmula empírica de cualquier sustancia puede determinarse a partir de su composición porcentual calculando el número relativo de moles de cada átomo en 100 g de sustancia. Si la sustancia es molecular por naturaleza, su fórmula molecular puede determinarse a partir de la fórmula empírica si el peso molecular también se conoce.

Secciones 3.6 y 3.7 El concepto de mol puede utilizarse para calcular las cantidades relativas de reactivos y productos de una reacción química. Los coeficientes de una ecuación balanceada proporcionan los números relativos de moles de los reactivos y productos. Para calcular el número de gramos de un producto a partir del número de gramos de

un reactivo, primero convierta los gramos de reactivo a moles de reactivo. Después utilice los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir el número de moles de reactivo a moles de producto. Por último, convierta los moles de producto a gramos de producto.

Un **reactivo limitante** se consume totalmente en la reacción. Cuando se agota, la reacción se detiene, y entonces limita las cantidades de productos formados. El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto calculado por formar cuando todo el reactivo limitante reacciona. El rendimiento real de una reacción siempre es menor que el rendimiento teórico. El **rendimiento porcentual** se compara con el rendimiento real y el teórico.

HABILIDADES CLAVE

- Balanceo de ecuaciones químicas.
- Cálculo de pesos moleculares.
- Convertir de gramos a moles y de moles a gramos mediante el uso de masas molares.
- Convertir número de moléculas a moles y de moles a número de moléculas mediante el uso del número de Avogadro.
- Calcular la fórmula empírica y molecular de un compuesto a partir de la composición porcentual y del peso molecular.
- Calcular las cantidades en gramos o en moles de los reactivos y productos de una reacción.
- Calcular el rendimiento porcentual de una reacción.

ECUACIONES CLAVE

$$\bullet \text{ \% elemento} = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{número de átomos} \\ \text{de dicho elemento} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{peso atómico} \\ \text{del elemento} \end{array} \right)}{\text{peso formular del compuesto}} \times 100\% \quad [3.10]$$

Ésta es la fórmula para calcular el porcentaje en masa de cada elemento de un compuesto. La suma de los porcentajes de todos los elementos de un compuesto debe ser 100%

$$\bullet \text{ \% de rendimiento} = \frac{(\text{rendimiento real})}{(\text{rendimiento teórico})} \times 100\% \quad [3.14]$$

Ésta es la fórmula para calcular el rendimiento porcentual de una reacción. Este porcentaje nunca debe ser mayor al 100%

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 3.1** En el diagrama siguiente se muestra la reacción entre un reactivo A (esferas azules) y un reactivo B (esferas rojas):



De acuerdo con este diagrama, ¿cuál es la ecuación que describe mejor a la reacción? [Sección 3.1]

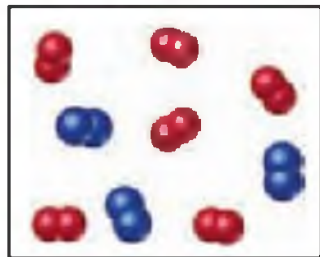
- (a) $A_2 + B \longrightarrow A_2B$
 (b) $A_2 + 4B \longrightarrow 2AB_2$
 (c) $2A + B_4 \longrightarrow 2AB_2$
 (d) $A + B_2 \longrightarrow AB_2$
- 3.2** Bajo condiciones experimentales apropiadas, el H_2 y el CO experimentan una reacción de combinación para formar

CH_3OH . El diagrama que aparece a continuación representa un ejemplo de H_2 . Elabore el diagrama correspondiente con el CO necesario para una reacción completa con H_2 . ¿Como determinó el número de moléculas de CO para su diagrama? [Sección 3.2]

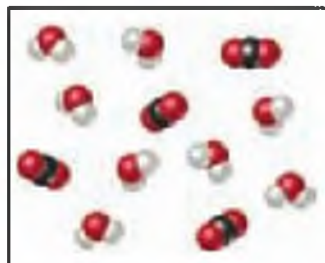


- 3.3** El siguiente diagrama representa el conjunto de elementos formados por una reacción de descomposición. (a) Si las esferas azules representan átomos de N y las rojas representan átomos de O, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto original? (b) ¿Podría dibujar un diagrama que represente

las moléculas que se hayan producido por la descomposición del compuesto? ¿Por qué sí o por qué no? [Sección 3.2]



- 3.4 El siguiente diagrama representa el grupo de moléculas de CO_2 y H_2O formado por la combustión completa de un hidrocarburo. ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? [Sección 3.2]

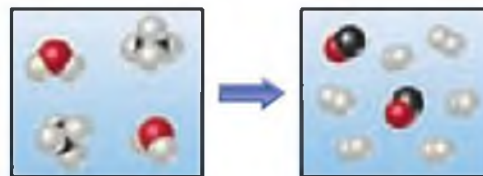


- 3.5 La glicina, un aminoácido utilizado por los organismos para sintetizar proteínas está representado mediante el modelo molecular que aparece abajo.
- Escriba su fórmula molecular.
 - Determine su masa molar.
 - Calcule la masa de 3 moles de glicina.
 - Calcule el porcentaje de nitrógeno en masa de la glicina. [Secciones 3.3 y 3.5]

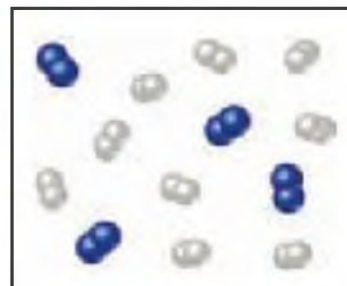


- 3.6 El siguiente diagrama representa una reacción a alta temperatura entre el CH_4 y el H_2O . Basado en esta reacción,

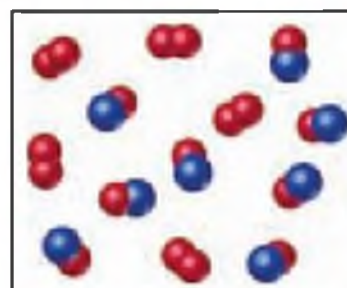
¿cuántos moles de cada producto se pueden obtener si comenzamos con 4.0 moles de CH_4 ? [Sección 3.6]



- 3.7 El nitrógeno (N_2) y el hidrógeno (H_2) reaccionan para formar amoníaco (NH_3). Considere la mezcla de N_2 y H_2 que aparece en el diagrama. Las esferas azules representan al N, y las blancas representan al H. Dibuje una representación de la mezcla del producto, asuma que la reacción es completa. ¿Cómo llegó a su representación? ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso? [Sección 3.7]



- 3.8 El monóxido de nitrógeno y el oxígeno reaccionan para formar dióxido de nitrógeno. Considere la mezcla de NO y O_2 que aparece en el siguiente diagrama. Las esferas azules representan al N, y las rojas al O. (a) Dibuje una representación de la mezcla del producto, suponga que la reacción es completa. ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso? (b) ¿Cuántas moléculas de NO_2 dibujaría como productos si la reacción tuviera un rendimiento porcentual del 75%? [Sección 3.7]

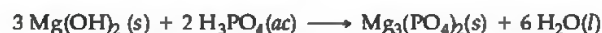


EJERCICIOS

Balanceo de ecuaciones químicas

- 3.9 (a) ¿Cuál es el principio científico o ley que se utiliza en el proceso de balanceo de ecuaciones químicas? (b) En el balanceo de ecuaciones, ¿por qué no debe modificar los subíndices en las fórmulas químicas? (c) ¿Cómo podemos escribir las fórmulas del agua líquida, vapor de agua, cloruro de sodio acuoso y cloruro de sodio sólido en las ecuaciones químicas?
- 3.10 (a) ¿Cuál es la diferencia entre agregar un subíndice 2 al final de la fórmula CO para obtener CO_2 y agregar un coeficiente antes de la fórmula para obtener 2 CO ? (b) ¿La siguiente

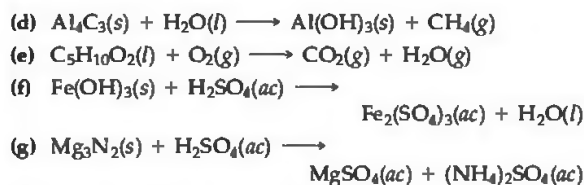
fórmula, como está escrita, es consistente con la ley de la conservación de la masa?



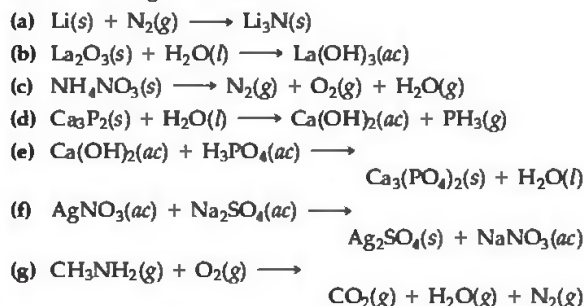
Explique su respuesta.

- 3.11 Balancee las siguientes ecuaciones:

- $\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g)$
- $\text{N}_2\text{O}_5(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{HNO}_3(ac)$
- $\text{CH}_4(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{CCl}_4(l) + \text{HCl}(g)$



3.12 Balancee las siguientes ecuaciones:



3.13 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan con cada una de las descripciones siguientes: (a) El carburo de calcio sólido, CaC_2 , reacciona con agua para formar una disolución acuosa de hidróxido de calcio y gas acetileno, C_2H_2 . (b) Cuando se calienta el clorato de potasio sólido, se descompone para formar cloruro de potasio sólido

y gas oxígeno. (c) El zinc metálico sólido reacciona con ácido sulfúrico para formar gas hidrógeno y una disolución acuosa de sulfato de zinc. (d) Cuando al agua se le agrega tricloruro de fósforo líquido, reacciona para formar ácido fosforoso acuoso, $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{ac})$, y ácido clorhídrico líquido. (e) Cuando el sulfuro de hidrógeno gaseoso se pasa a través de un hidróxido de hierro(III) sólido caliente, la reacción que resulta produce sulfuro de hierro(III) sólido y vapor de agua.

3.14 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan con cada una de las siguientes descripciones: (a) Cuando el trióxido de azufre gaseoso reacciona con agua, se forma una disolución de ácido sulfúrico. (b) El sulfuro de boro, $\text{B}_2\text{S}_3(\text{s})$, reacciona de manera violenta con agua para formar ácido bórico, H_3BO_3 , diluido, y sulfuro de hidrógeno gaseoso. (c) Cuando una disolución acuosa de nitrato de plomo(II) se mezcla con una disolución acuosa de yoduro de sodio, se forma una disolución acuosa de nitrato de sodio y un sólido amarillo, yoduro de sodio. (d) Cuando el nitrato de mercurio(II) sólido se calienta, se descompone para formar óxido de mercurio(II) sólido, dióxido de nitrógeno gaseoso y oxígeno. (e) El metal cobre reacciona con una disolución caliente y concentrada de ácido sulfúrico para formar sulfato de cobre(II) acuoso, dióxido de sulfuro gaseoso y agua.

Patrones de reactividad química

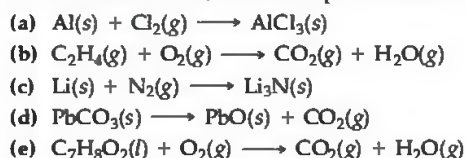
3.15 (a) Cuando el elemento metálico sodio se combina con el elemento no metálico bromo, $\text{Br}_2(\text{l})$, ¿cómo puede determinar la fórmula química del producto?, ¿cómo puede saber si el producto es un sólido, un líquido o un gas a temperatura ambiente? Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. (b) Cuando un hidrocarburo se quema en el aire, ¿qué reactivo además del hidrocarburo se involucra en la reacción?, ¿qué productos se forman? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión del benceno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$, en el aire.

3.16 (a) Determine la fórmula química del producto formado cuando el elemento metálico calcio se combina con el elemento no metálico oxígeno, O_2 . Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. (b) ¿Qué productos se forman cuando un compuesto que contiene C, H y O se quema totalmente en el aire? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión de la acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{l})$, en el aire.

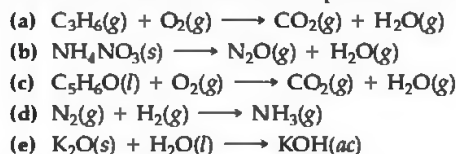
3.17 Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando (a) el $\text{Mg}(\text{s})$ reacciona con $\text{Cl}_2(\text{g})$; (b) al calentarse, el carbonato de bario se descompone en óxido de bario y dióxido de carbono gaseoso; (c) el hidrocarburo estireno, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{l})$, se quema en el aire; (d) el éter dimetílico, $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$, se quema en el aire.

3.18 Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando (a) el aluminio metálico experimenta una reacción de combinación con $\text{O}_2(\text{g})$; (b) cuando se calienta, el hidróxido de cobre(II) se descompone en óxido de cobre(II) y agua; (c) el heptano, $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l})$, se quema en el aire; (d) el aditivo para gasolina MTBE (metil terbutil éter), $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}(\text{l})$, se quema en el aire.

3.19 Balancee las siguientes ecuaciones, e indique si son reacciones de combinación, de descomposición o de combustión:



3.20 Balancee las siguientes ecuaciones, e indique si son reacciones de combinación, de descomposición o de combustión:



Pesos formularios

3.21 Determine los pesos formularios de cada uno de los siguientes compuestos: (a) ácido nítrico, HNO_3 ; (b) KMnO_4 ; (c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; (d) cuarzo, SiO_2 ; (e) sulfuro de galio; (f) sulfato de cromo(III); (g) tricloruro de fósforo.

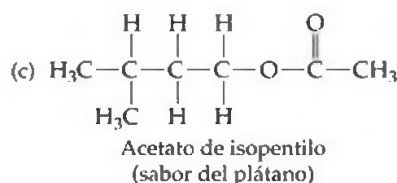
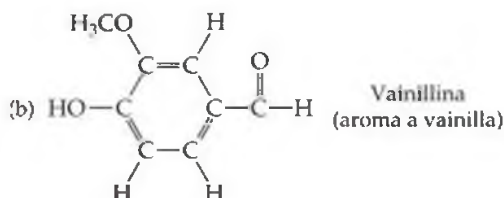
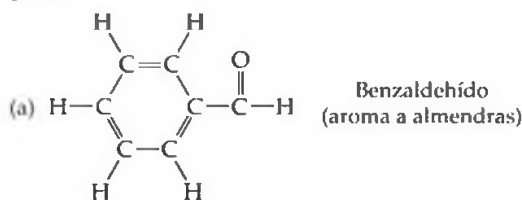
3.22 Determine los pesos formularios de cada uno de los siguientes compuestos: (a) óxido nitroso, N_2O , conocido

como gas hilarante y utilizado como anestésico en odontología; (b) ácido benzoico, $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, una sustancia utilizada como conservador de alimentos; (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el ingrediente activo en la leche de magnesia; (d) urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, un compuesto utilizado en los fertilizantes con nitrógeno; (e) acetato de isopentilo, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$, responsable del olor de los plátanos.

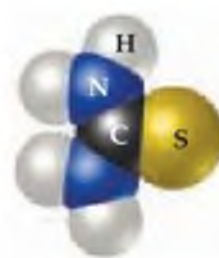
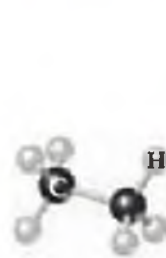
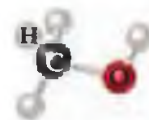
3.23 Calcule el porcentaje en masa de oxígeno en los siguientes compuestos: (a) morfina, $C_{17}H_{19}NO_3$; (b) codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$; (c) cocaína, $C_{17}H_{21}NO_4$; (d) tetraciclina, $C_{22}H_{24}N_2O_8$; (e) digitoxina, $C_{41}H_{64}O_{13}$; (f) vancomicina, $C_{66}H_{75}Cl_2N_9O_{24}$.

3.24 Calcule el porcentaje en masa de los elementos señalados en los siguientes compuestos: (a) carbono en acetileno, C_2H_2 , un gas empleado en la soldadura; (b) hidrógeno en ácido ascórbico, $HC_6H_7O_6$, también conocido como vitamina C; (c) hidrógeno en sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, una sustancia utilizada como fertilizante nitrogenado; (d) platino en $PtCl_2(NH_3)_2$, un agente para quimioterapia llamado cisplatino; (e) oxígeno en la hormona sexual femenina llamada estradiol, $C_{18}H_{24}O_2$; (f) carbono en capsaicina, $C_{18}H_{27}NO_3$, el compuesto que da el sabor picante al chile.

3.25 Basado en las siguientes fórmulas estructurales, calcule el porcentaje de carbono en masa presente en cada compuesto:



3.26 Calcule el porcentaje de carbono en masa en cada uno de los compuestos representados por los siguientes modelos:



El número de Avogadro y el mol

3.27 (a) ¿Qué es el número de Avogadro, y cómo se relaciona con el mol? (b) ¿Cuál es la relación entre el peso formular de una sustancia y su masa molar?

3.28 (a) ¿Cuál es la masa en gramos, de un mol de ^{12}C ? (b) ¿Cuántos átomos de carbono están presentes en un mol de ^{12}C ?

3.29 Sin hacer cálculos detallados (pero utilizando la tabla periódica para obtener los pesos atómicos), clasifique las siguientes muestras en orden creciente del número de átomos: 0.50 moles de H_2O , 23 g de Na, 6.0×10^{23} moléculas de N_2 .

3.30 Sin hacer cálculos detallados (pero utilizando la tabla periódica para obtener los pesos atómicos), clasifique las siguientes muestras en orden creciente del número de átomos: 3.0×10^{23} moléculas de H_2O_2 , 2.0 moles de CH_4 , 32 g de O_2 .

3.31 ¿Cuál es la masa, en kilogramos, de un número de Avogadro de personas, si la masa promedio de una persona es de 160 lb? ¿Cómo se compara esto con la masa de la Tierra, 5.98×10^{24} kg?

3.32 Si el número de Avogadro de centavos de dólar se divide equitativamente entre los 300 millones de habitantes de Estados Unidos, ¿cuántos dólares recibirá cada uno?, compare esta cifra con el producto interno bruto de Estados Unidos, el cual era de \$13.5 billones en 2006 (el producto interno bruto es el valor total de mercado de los productos y servicios de una nación).

3.33 Calcule las siguientes cantidades:

- (a) masa, en gramos, de 0.105 moles de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
- (b) moles de $Zn(NO_3)_2$ en 143.50 g de esta sustancia
- (c) número de moléculas en 1.0×10^{-6} moles de CH_3CH_2OH
- (d) número de átomos de N en 0.410 moles de NH_3

3.34 Calcule las siguientes cantidades:

- (a) masa, en gramos, de 5.76×10^{-3} moles de CdS
- (b) número de moles de NH_4Cl en 112.6 g de esta sustancia
- (c) número de moléculas en 1.305×10^{-2} moles de C_6H_6
- (d) número de átomos de O en 4.88×10^{-3} moles de $Al(NO_3)_3$

3.35 (a) ¿Cuál es la masa en gramos de 2.50×10^{-3} moles de fosfato de amonio?
(b) ¿Cuántos moles de iones cloruro hay en 0.2550 g de cloruro de aluminio?
(c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 7.70×10^{20} moléculas de cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$?
(d) ¿Cuál es la masa molar del colesterol si 0.00105 moles pesan 0.406 g?

3.36 (a) ¿Cuál es la masa en gramos, de 0.0714 moles de sulfato de hierro(III)?
(b) ¿Cuántos moles de iones amonio hay en 8.776 g de carbonato de amonio?

- (c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 6.52×10^{21} moléculas de aspirina, $C_9H_8O_4$?
 (d) ¿Cuál es la masa molar del diazepam (Valium®) si 0.05570 moles pesan 15.86 g?

- 3.37** La fórmula molecular de la alicina, el compuesto responsable del característico aroma del ajo, es $C_6H_{10}OS_2$. (a) ¿Cuál es la masa molar de la alicina? (b) ¿Cuántos moles de alicina están presentes en 5.00 mg de esta sustancia? (c) ¿Cuántas moléculas de alicina hay en 5.00 mg de esta sustancia? (d) ¿Cuántos átomos de S están presentes en 5.00 mg de alicina?
- 3.38** La fórmula molecular del aspartame, el edulcorante artificial conocido como NutraSweet®, es $C_{14}H_{18}N_2O_5$. (a) ¿Cuál es la masa molar del aspartame? (b) ¿Cuántos moles de aspartame están presentes en 1.00 mg de esta misma sustancia? (c) ¿Cuántas moléculas de aspartame están presentes en 1.00 mg de esta misma sustancia? (d) ¿Cuántos átomos de hidrógeno están presentes en 1.00 mg de aspartame?
- 3.39** Una muestra de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, contiene 1.250×10^{21} átomos de carbono. (a) ¿Cuántos átomos de hidrógeno

contiene? (b) ¿Cuántas moléculas de glucosa contiene? (c) ¿Cuántos moles de glucosa contiene? (d) ¿Cuál es la masa de esta muestra en gramos?

- 3.40** Una muestra de la hormona sexual masculina llamada testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$, contiene 7.08×10^{20} átomos de hidrógeno. (a) ¿Cuántos átomos de carbono contiene? (b) ¿Cuántas moléculas de testosterona contiene? (c) ¿Cuántos moles de testosterona contiene? (d) ¿Cuál es la masa de esta muestra en gramos?
- 3.41** El nivel permisible de concentración del cloruro de vinilo, C_2H_3Cl , en la atmósfera de una planta química es de 2.0×10^{-6} g/L. ¿Cuántos moles de cloruro de vinilo por litro representa esto? ¿Cuántas moléculas por litro?
- 3.42** Para producir una intoxicación, se requiere al menos 25 μ g de tetrahidrocannabinol (THC), el ingrediente activo de la marihuana. La fórmula molecular del THC es $C_{21}H_{30}O_2$. ¿Cuántos moles de THC representan estos 25 μ g? ¿Y cuántas moléculas?

Fórmulas empíricas

- 3.43** Escriba la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos, si una muestra contiene: (a) 0.0130 moles de C, 0.0390 moles de H y 0.0065 moles de O; (b) 11.66 g de hierro y 5.01 g de oxígeno; (c) 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O en masa.
- 3.44** Determine las fórmulas empíricas de cada uno de los siguientes compuestos, si una muestra contiene: (a) 0.104 moles de K, 0.052 moles de C y 0.156 moles de O; (b) 5.28 g de Sn y 3.37 g de F; (c) 87.5% de N y 12.5% de H en masa.
- 3.45** Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones en masa:
 (a) 10.4% C, 27.8% S y 61.7% Cl
 (b) 21.7% C, 9.6% O y 68.7% F
 (c) 32.79% Na, 13.02% Al y 54.19% F
- 3.46** Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones en masa:
 (a) 55.3% K, 14.6% P y 30.1% O
 (b) 24.5% Na, 14.9% Si y 60.6% F
 (c) 62.1% C, 5.21% H, 12.1% N y 20.7% O
- 3.47** ¿Cuál es la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos?
 (a) fórmula empírica CH_2 , masa molar = 84 g/mol
 (b) fórmula empírica NH_2Cl , masa molar = 51.5 g/mol
- 3.48** ¿Cuál es la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos?
 (a) fórmula empírica HCO_2 , masa molar = 90.0 g/mol
 (b) fórmula empírica C_2H_4O , masa molar = 88 g/mol
- 3.49** Determine las fórmulas empírica y molecular de cada una de las siguientes sustancias:
 (a) El estireno, un compuesto utilizado para elaborar vasos de unicel y aislantes, contiene 92.3% de C y 7.7% de H en masa, y tiene una masa molar de 104 g/mol.
 (b) La cafeína, un estimulante que se encuentra en el café, contiene 49.5% de C, 5.15% de H, 28.9% de N y 16.5% de O en masa, y tiene una masa molar de 195 g/mol.
 (c) El glutamato monosódico (MSG, por sus siglas en inglés), un intensificador de sabor que se añade a ciertos alimentos, contiene 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85%

de O, 8.29% de N y 13.60% de Na, y tiene una masa molar de 169 g/mol.

- 3.50** Determine las fórmulas empíricas y moleculares de cada una de las siguientes sustancias:
 (a) El ibuprofeno, un analgésico para la jaqueca, contiene 75.69% de C, 8.80% de H y 15.51% de O en masa, y tiene una masa molar de 206 g/mol.
 (b) La cadaverina, una sustancia olorosa producida por la acción de las bacterias en la carne, contiene 58.55% de C, 13.81% de H y 27.40% de N en masa; su masa molar es de 102.2 g/mol.
 (c) La epinefrina (adrenalina), una hormona secretada al flujo sanguíneo en situaciones de peligro o estrés, contiene 59.0% de C, 7.1% de H, 26.2% de O y 7.7% de N en masa; su peso molecular (PM) es de alrededor de 180 uma.
- 3.51** (a) El análisis de combustión del tolueno, un disolvente orgánico común, da 5.86 mg de CO_2 y 1.37 mg de H_2O . Si el compuesto contiene solamente carbono y oxígeno, ¿cuál es su fórmula empírica? (b) El mentol, la sustancia que podemos oler en los jarabes para la tos mentolados, está compuesto por C, H y O. Una muestra de 0.1005 g de mentol se quema, lo que produce 0.2829 g de CO_2 y 0.1159 g de H_2O . ¿Cuál es la fórmula empírica del mentol? Si el mentol tiene una masa molar de 156 g/mol, ¿cuál es su fórmula molecular?
- 3.52** (a) El olor característico de la piña se debe al butirato de etilo, un compuesto que contiene, carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión de 2.78 mg de butirato de etilo produce 6.32 mg de CO_2 y 2.58 mg de H_2O , ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto? (b) La nicotina, un componente del tabaco, está compuesta por C, H y N. Si una muestra de 5.250 mg de nicotina se quema, produce 14.242 mg de CO_2 y 4.083 mg de H_2O . ¿Cuál es la fórmula empírica de la nicotina? Si la nicotina tiene una masa molar de 160 ± 5 g/mol, ¿cuál es su fórmula molecular?
- 3.53** La sosa para lavar, un compuesto utilizado para acondicionar aguas duras empleadas para el lavado de ropa, es un hidrato, lo que significa que existe cierto número de moléculas

las de agua incluidas en su estructura sólida. Su fórmula se puede escribir como $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde x es el número de moles de H_2O por mol de Na_2CO_3 ; al calentar 2.558 g de una muestra de sosa para lavar a 25°C , se pierde toda el agua de hidratación, lo que deja 0.948 g de Na_2CO_3 , ¿cuál es el valor de x ?

Cálculos basados en ecuaciones químicas

3.55 ¿Por qué es indispensable utilizar ecuaciones químicas balanceadas para determinar la cantidad de un producto que se forma a partir de una cantidad dada de un reactivo?

3.56 ¿Qué partes de una ecuación química balanceada dan información acerca de los números relativos de moles de los reactivos y de los productos que intervienen en una reacción?

3.57 El ácido fluorhídrico, $\text{HF}(ac)$, no se puede almacenar en botellas de vidrio debido a que los compuestos llamados silicatos que existen en el vidrio reaccionan con el $\text{HF}(ac)$. Por ejemplo, el silicato de sodio (Na_2SiO_3) reacciona de la siguiente manera:



- ¿Cuántos moles de HF se necesitan para reaccionar con 0.300 moles de Na_2SiO_3 ?
- ¿Cuántos gramos de NaF se forman cuando 0.500 moles de HF reaccionan con Na_2SiO_3 en exceso?
- ¿Cuántos gramos de Na_2SiO_3 pueden reaccionar con 0.800 g de HF ?

3.58 La fermentación de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) producen alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y CO_2 :



- ¿Cuántos moles de CO_2 se producen cuando 0.400 moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ reaccionan de esta manera?
- ¿Cuántos gramos de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ se necesitan para formar 7.50 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
- ¿Cuántos gramos de CO_2 se forman cuando se producen 7.50 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

3.59 Diversas marcas de antiácidos utilizan $\text{Al}(\text{OH})_3$ para que reaccione con el ácido estomacal, el cual contiene principalmente HCl :



- Balancee la ecuación.
- Calcule el número de gramos de HCl que pueden reaccionar con 0.500 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Calcule el número de gramos de AlCl_3 y el número de gramos de H_2O formados al reaccionar 0.500 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Muestre que sus cálculos en los incisos (b) y (c) son consistentes con la ley de conservación de la masa.

3.60 Una mena de hierro contiene Fe_2O_3 junto con otras sustancias. La reacción del compuesto de hierro con CO produce hierro metálico:



- Balancee la ecuación.
- Calcule el número de gramos de CO que pueden reaccionar con 0.150 kg de Fe_2O_3 .
- Calcule el número de gramos de Fe y el número de gramos de CO_2 formados al reaccionar 0.150 kg de Fe_2O_3 .

3.54 Las sales de Epsom, un fuerte laxante usado en la medicina veterinaria, es un hidrato, lo que significa que existe cierto número de moléculas de agua incluidas en su estructura sólida. La fórmula de las sales de Epsom se puede escribir como $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde x indica el número de moles de H_2O por mol de MgSO_4 . Cuando calentamos 5.061 g de este hidrato a 250°C , se pierde toda el agua de hidratación, y deja 2.472 g de MgSO_4 , ¿cuál es el valor de x ?

(d) Muestre que sus cálculos en los incisos (b) y (c) son consistentes con la ley de la conservación de la masa.

3.61 El sulfuro de aluminio reacciona con agua para formar hidróxido de aluminio y sulfuro de hidrógeno. (a) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Cuántos gramos de hidróxido de aluminio se obtienen a partir de 14.2 g de sulfuro de aluminio?

3.62 El hidruro de calcio reacciona con agua para formar hidróxido de calcio e hidrógeno gaseoso. (a) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio se necesitan para formar 8.500 g de hidrógeno?

3.63 Las bolsas de aire de los automóviles se inflan cuando la azida de sodio, NaN_3 , se descompone rápidamente en sus elementos constituyentes:



- ¿Cuántos moles de N_2 se producen por la descomposición de 1.50 moles de NaN_3 ?
- ¿Cuántos gramos de NaN_3 se requieren para formar 10.0 g de nitrógeno gaseoso?
- ¿Cuántos gramos de NaN_3 se requieren para producir 10.0 ft³ de nitrógeno gaseoso, aproximadamente el volumen de una bolsa de aire de automóvil, si el gas tiene una densidad de 1.25 g/L?

3.64 La combustión completa del octano, C_8H_{18} , el principal componente de la gasolina, se lleva a cabo de la siguiente manera:



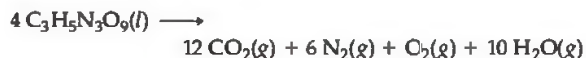
- ¿Cuántos moles de O_2 se requieren para quemar 1.25 moles de C_8H_{18} ?
- ¿Cuántos gramos de O_2 se requieren para quemar 10.0 g de C_8H_{18} ?
- El octano tiene una densidad de 0.692 g/mL a 20°C . ¿Cuántos gramos de O_2 se requieren para quemar 1.00 gal de C_8H_{18} ?

3.65 Permitimos que una pieza de papel de aluminio de 1.00 cm cuadrado y 0.550 mm de espesor reaccione con bromo para formar bromuro de aluminio, como podemos ver en la siguiente fotografía.



(a) ¿Cuántos moles de aluminio se utilizaron? (la densidad del aluminio es 2.699 g/cm³) (b) ¿Cuántos gramos de bromuro de aluminio se forman, asumiendo que el aluminio reacciona por completo?

- 3.66 La detonación de nitroglicerina se lleva a cabo de la siguiente manera:



(a) Si se detona una muestra que contiene 2.00 mL de nitroglicerina (densidad = 1.592 g/mL), ¿cuántos moles totales de gas se producen? (b) Si cada mol de gas ocupa 55 L bajo las condiciones de la explosión, ¿cuántos litros de gas se producen? (c) ¿Cuántos gramos de N₂ se producen durante la detonación?

Reactivos limitantes: rendimientos teóricos

- 3.67 (a) Defina los términos *reactivo limitante* y *reactivo en exceso*. (b) ¿Por qué las cantidades de productos formados en una reacción están determinadas sólo por la cantidad del reactivo limitante? (c) ¿Por qué debe basar la elección de que compuesto es el reactivo limitante en su número inicial de moles, y no en su masa inicial en gramos?

- 3.68 (a) Defina los términos *rendimiento teórico*, *rendimiento real* y *rendimiento porcentual*. (b) ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico? (c) ¿Podrá una reacción tener alguna vez un rendimiento real del 110%?

- 3.69 Un fabricante de bicicletas tiene 4815 ruedas, 2305 monturas y 2255 manubrios. (a) ¿Cuántas bicicletas se pueden fabricar con estas partes? (b) ¿Cuántas partes sobran de cada tipo? (c) ¿Cuál es la parte que limita la producción de bicicletas?

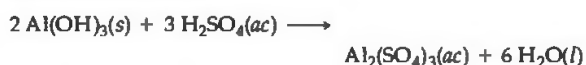
- 3.70 Una planta embotelladora tiene 121,515 botellas con una capacidad de 355 mL, 122,500 tapas y 40,875 L de bebida. (a) ¿Cuántas botellas se pueden llenar y tapar? (b) ¿Cuánto sobra de cada cosa? (c) ¿Cuál es el componente que limita la producción?

- 3.71 El hidróxido de sodio reacciona con dióxido de carbono de la siguiente manera:



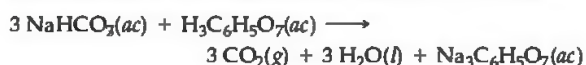
¿Cuál reactivo es el limitante cuando permitimos la reacción de 1.85 moles de NaOH y 1.00 mol de CO₂? ¿Cuántos moles de Na₂CO₃ se producen? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan, una vez concluida la reacción?

- 3.72 El hidróxido de aluminio reacciona con ácido sulfúrico de la siguiente manera:



¿Cuál reactivo es el limitante cuando permitimos la reacción de 0.500 moles de Al(OH)₃ y 0.500 mol de H₂SO₄? ¿Cuántos moles de Al₂(SO₄)₃ se producen bajo estas condiciones? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan una vez concluida la reacción?

- 3.73 El burbujeo producido por una tableta de Alka-Seltzer® al disolverse en agua se debe a la reacción entre el bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y el ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇):



En cierto experimento permitimos la reacción de 1.00 g de bicarbonato de sodio y 1.00 g de ácido cítrico. (a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se forman? (c) ¿Cuántos gramos del reactivo en

exceso quedan una vez que se consume todo el reactivo limitante?



- 3.74 Uno de los pasos en el proceso comercial para convertir amoníaco en ácido nítrico es la conversión de NH₃ a NO:



En cierto experimento, 1.50 g de NH₃ reacciona con 2.75 g de O₂. (a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Cuántos gramos de NO y de H₂O se forman? (c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan una vez que el reactivo limitante se consume? (d) Muestre que los cálculos en los incisos (b) y (c) son consistentes con la ley de la conservación de la masa.

- 3.75 Las disoluciones de carbonato de sodio y de nitrato de plata reaccionan para formar carbonato de plata sólido y una disolución de nitrato de sodio. Una disolución que contiene 3.50 g de carbonato de sodio se mezcla con una que contiene 5.00 g de nitrato de plata. ¿Cuántos gramos de carbonato de sodio, nitrato de plata, carbonato de plata y nitrato de sodio están presentes una vez que se completa la reacción?

- 3.76 Las disoluciones de ácido sulfúrico y acetato de plomo(II) reaccionan para formar sulfato de plomo(II) sólido y una disolución de ácido acético. Si se mezclan 7.50 g de ácido sulfúrico y 7.50 g de acetato de plomo(II), calcule el número de gramos de ácido sulfúrico, acetato de plomo(II), sulfato de plomo(II) y ácido acético presentes en la mezcla después de finalizada la reacción.

- 3.77 Cuando el benceno (C₆H₆) reacciona con bromo (Br₂), se obtiene bromobenceno (C₆H₅Br):



(a) ¿Cuál es el rendimiento teórico de bromobenceno cuando 30.0 g de benceno reaccionan con 65.0 g de bromo? (b) Si el rendimiento real de bromobenceno es de 43.3 g, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

- 3.78 Cuando el etano (C₂H₆) reacciona con cloro (Cl₂), el producto principal es C₂H₅Cl; pero también se obtienen pequeñas cantidades de otros productos que contienen Cl, tales como el C₂H₄Cl₂. La formación relativa de estos productos reduce el rendimiento de C₂H₅Cl. (a) Calcule el

rendimiento teórico de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ cuando 125 g de C_2H_6 reaccionan con 255 g de Cl_2 , asumiendo que C_2H_6 y Cl_2 reaccionan solamente para formar $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ y HCl . (b) Calcule el rendimiento porcentual de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ si la reacción produce 206 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

- 3.79 El sulfuro de hidrógeno es una impureza del gas natural que se debe remover. Un método común para eliminarlo es el llamado proceso de Claus, el cual se basa en la reacción:



EJERCICIOS ADICIONALES

- 3.81 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para (a) la combustión completa del ácido acético (CH_3COOH), el componente activo principal del vinagre; (b) la descomposición del hidróxido de calcio sólido en óxido de calcio sólido y vapor de agua; (c) la reacción de combinación entre el níquel metálico y el gas cloro.

- 3.82 La efectividad de los fertilizantes nitrogenados depende tanto de su habilidad para liberar el nitrógeno a las plantas, como de la cantidad de nitrógeno que ellas pueden liberar. Cuatro de los fertilizantes con nitrógeno más comunes son el amoníaco, nitrato de amoníaco, sulfato de amoníaco y urea $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$. Clasifique estos fertilizantes en términos del porcentaje en masa de nitrógeno que contienen.

- 3.83 (a) El diamante es una forma natural de carbono puro. ¿Cuántos moles de carbono hay en 1.25 quilates de diamante (1 quilate = 0.200 g)? ¿Cuántos átomos hay en este diamante? (b) La fórmula molecular del ácido acetilsalicílico (aspirina), uno de los analgésicos más comunes, es $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. ¿Cuántos moles de $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ hay en una tableta de 0.500 g de aspirina? ¿Cuántas moléculas de $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ hay en esta tableta?

- 3.84 (a) Una molécula de un antibiótico conocido como penicilina G tiene una masa de 5.342×10^{-21} g. ¿Cuál es la masa molar de esta penicilina? (b) La hemoglobina, la proteína que transporta el oxígeno en las células de los glóbulos rojos, tiene cuatro átomos de hierro por molécula y contiene 0.340% de hierro en masa. Calcule la masa molar de la hemoglobina.

- 3.85 En la actualidad se investigan cristales muy pequeños compuestos por grupos que van de 1000 a 100,000 átomos, llamados puntos cuánticos para su uso en dispositivos electrónicos.

- (a) Un punto cuántico está hecho de silicio sólido con la forma de una esfera, con un diámetro de 4 nm. Calcule la masa del punto cuántico, utilizando la densidad del silicio (2.3 g/cm^3).
(b) ¿Cuántos átomos de silicio hay en un punto cuántico?
(c) La densidad del germanio es 5.325 g/cm^3 . Si elabora un punto cuántico de 4 nm de germanio, ¿cuántos átomos de Ge contendrá? Asuma que el punto es una esfera.

- 3.86 La serotonina es un compuesto que conduce los impulsos nerviosos a través del cerebro. Contiene 68.2% en masa de C, 6.86% en masa de H, 15.9% en masa de N y 9.08% en masa de O. Su masa molar es 176 g/mol. Determine su fórmula molecular.

- 3.87 La dieta del koala se basa exclusivamente en hojas de eucalipto. Su sistema digestivo destoxifica el aceite de eucalipto, un veneno para otros animales. El elemento activo en el aceite de eucalipto es una sustancia llamada eucaliptol, la

Bajo condiciones normales, el proceso de Claus da como rendimiento un 98% de S_8 a partir de H_2S . Si usted comienza con 30.0 gramos de H_2S y 50.0 gramos de O_2 , ¿cuántos gramos de S_8 se producirán, asumiendo un rendimiento del 98%?

- 3.80 Cuando el sulfuro de hidrógeno gaseoso se burbujea dentro de una disolución de hidróxido de sodio, la reacción forma sulfuro de sodio y agua. ¿Cuántos gramos de sulfuro de sodio se forman si en una disolución que contiene 2.00 g de hidróxido de sodio se burbujan 1.50 g de sulfuro de hidrógeno, asumiendo que el sulfuro de sodio tiene un 92% de rendimiento?

cual contiene 77.87% de C, 11.76% de H y el resto de O. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? (b) Un espectro de masa de eucaliptol muestra un pico alrededor de los 154 uma. ¿Cuál es la fórmula molecular de la sustancia?

- 3.88 La vainillina, el saborizante dominante en la vainilla, contiene C, H y O. Cuando se lleva a cabo la combustión completa de 1.05 g de esta sustancia, se producen 2.43 g de CO_2 y 0.50 g de H_2O . ¿Cuál es la fórmula empírica de la vainillina?

- [3.89] Se encontró un compuesto orgánico que contiene solamente C, H y Cl. Cuando se lleva a cabo la combustión completa en el aire de una muestra de 1.50 g del compuesto, se forman 3.52 g de CO_2 . En un experimento aparte el cloro de una muestra de 1.00 g del compuesto se convirtió en 1.27 g de AgCl . Determine la fórmula empírica del compuesto.

- [3.90] Se analizó un compuesto oxibromato, KBrO_x , donde x es desconocida, y se encontró que contiene 52.92% de Br. ¿Cuál es el valor de x ?

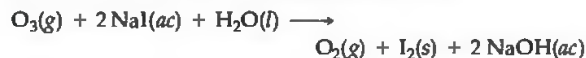
- [3.91] Un elemento X forma un yoduro (XI_3) y un cloruro (XCl_3). El yoduro se convierte cuantitativamente en el cloruro al calentarse en una corriente de cloro gaseoso:



Si tratamos 0.5000 g de XI_3 , obtenemos 0.2360 g de XCl_3 . (a) Calcule el peso atómico del elemento X. (b) Identifique el elemento X.

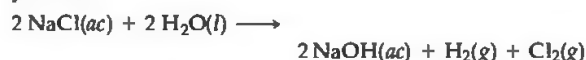
- 3.92 Si 1.5 moles de cada uno de los siguientes compuestos hace combustión completa con oxígeno, ¿cuál de ellos producirá el mayor número de moles de H_2O ? ¿Cuál producirá menos? Explique. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_3H_8 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}_3$.

- 3.93 Un método utilizado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) para determinar la concentración de ozono en el aire consiste en hacer pasar la muestra de aire a través de un "generador de burbujas" que contiene yoduro de sodio, el cual elimina el ozono de acuerdo con la siguiente ecuación:



(a) ¿Cuántos moles de yoduro de sodio son necesarios para eliminar 5.95×10^{-6} moles de O_3 ? (b) ¿Cuántos gramos de yoduro de sodio son necesarios para eliminar 1.3 mg de O_3 ?

- 3.94 Una planta química utiliza energía eléctrica para descomponer disoluciones acuosas de NaCl para generar Cl_2 , H_2 y NaOH :



Si la planta produce diariamente 1.5×10^6 kg (1500 toneladas métricas) de Cl_2 , estime las cantidades producidas de H_2 y NaOH .

- 3.95 La grasa almacenada en la joroba de un camello es tanto una fuente de energía como de agua. Calcule la masa de H_2O que produce el metabolismo a partir de 1.0 kg de grasa; asuma que la grasa consiste por completo de triestearina ($\text{C}_{57}\text{H}_{106}\text{O}_6$), una grasa animal común, y asuma que durante el metabolismo, la triestearina reacciona con O_2 para formar solamente CO_2 y H_2O .
- [3.96] Cuando los hidrocarburos se queman en una cantidad limitada de aire, se forma tanto CO como CO_2 . Al hacer combustión en el aire 0.450 g de un hidrocarburo en especial, se forman 0.467 g de CO , 0.733 g de CO_2 y 0.450 g de H_2O . (a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? (b) ¿Cuántos gramos de O_2 se utilizaron en la reacción? (c) ¿Cuántos gramos se hubieran necesitado para una combustión completa?
- 3.97 Una mezcla de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$ reacciona dentro de un contenedor cerrado para formar amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$. La reacción cesa antes de que cualquier reactivo se consuma por completo. En este punto están presentes 3.0 moles de N_2 , 3.0 moles de H_2 y 3.0 moles de NH_3 . ¿Cuántos moles de N_2 y de H_2 estaban presentes originalmente?
- [3.98] Si se calienta una mezcla que contiene KClO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 y KCl , produce los gases CO_2 , O_2 y H_2O de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El KCl no reacciona bajo las condiciones de la reacción. Si 100.0 g de la mezcla producen 1.80 g de H_2O , 13.20 g de CO_2 y 4.00 g de O_2 , ¿cuál era la composición de la mezcla original? (asuma una reacción de descomposición completa de la mezcla).

- 3.99 Si se enciende una mezcla de 10.0 g de acetileno (C_2H_2) y 10.0 g de oxígeno (O_2), la reacción de combustión resultante produce CO_2 y H_2O . (a) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Cuál es el reactivo limitante? (c) ¿Cuántos gramos de C_2H_2 , O_2 , CO_2 y H_2O están presentes después de que la reacción se completa?
- 3.100 La aspirina ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) se produce a partir de ácido salicílico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) y anhídrido acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$):



(a) ¿Cuánto ácido salicílico se requiere para producir 1.5×10^2 kg de aspirina, asumiendo que todo el ácido salicílico se convierte en aspirina? (b) ¿Cuánto ácido salicílico se requiere si solamente el 80% de este ácido se convierte en aspirina? (c) ¿Cuál es el rendimiento teórico de una aspirina si se permite la reacción de 185 kg de ácido salicílico con 125 kg de anhídrido acético? (d) Si la situación descrita en el inciso (c) produce 182 kg de aspirina, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

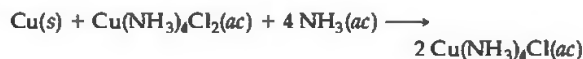
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

Estos ejercicios requieren habilidades adquiridas en los capítulos anteriores, así como las habilidades adquiridas en este capítulo.

- 3.101 Considere una muestra de carbonato de calcio en la forma de un cubo que mide 2.005 in por cada lado. Si la muestra tiene una densidad de 2.71 g/cm³, ¿cuántos átomos de oxígeno contiene?
- 3.102 (a) Se le hace entrega de un cubo de plata metálica que mide 1.000 cm por lado. La densidad de la plata es 10.5 g/cm³. ¿Cuántos átomos hay en el cubo? (b) Debido a que los átomos tienen forma esférica, no pueden ocupar todo el espacio del cubo. Los átomos de plata se empaquetan en un sólido de tal manera que el 74% del volumen del sólido está en realidad lleno con átomos de plata. Calcule el volumen de un solo átomo de plata. (c) Mediante el volumen de un átomo de plata y la fórmula para el volumen de una esfera, calcule el radio de un átomo de plata en angstroms.
- 3.103 (a) Si un automóvil viaja 225 mi con un rendimiento de 20.5 mi/gal de gasolina, ¿cuántos kilogramos de CO_2 se producen? Asuma que la gasolina está compuesta por octano, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, cuya densidad es 0.69 g/mL. (b) Repita el cálculo para una camioneta que tiene un rendimiento de 5 mi/gal de gasolina.
- 3.104 En 1865 un químico reportó que hizo reaccionar una cantidad previamente pesada de plata pura con ácido nítrico y recuperó toda la plata como nitrato de plata puro. Se calculó que la relación de masa entre la plata y el nitrato de plata fue de 0.634985. Utilizando únicamente dicha relación y los valores aceptados actualmente para los pesos atómicos de la plata y el oxígeno, calcule el peso atómico del nitrógeno. Compare este peso atómico calculado con el valor aceptado actualmente.
- 3.105 Cierta especie de carbón (hulla) contiene 2.5% en masa de azufre. Cuando se quema esta hulla en una planta de ener-

gía, el azufre se convierte en dióxido de azufre gaseoso, el cual es un contaminante. Para reducir las emisiones de dióxido de sulfuro, se usa el óxido de calcio (cal). El dióxido de azufre reacciona con el óxido de calcio para formar sulfato de calcio sólido. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. (b) Si la hulla se quema en una planta de energía que utiliza 2000 toneladas de hulla al día, ¿cuál es la masa de óxido de calcio necesaria diariamente para eliminar el dióxido de azufre? (c) ¿Cuántos gramos de sulfato de calcio se producen diariamente en esta planta?

- 3.106 El cobre es un excelente conductor eléctrico, utilizado comúnmente en la elaboración de circuitos eléctricos. Para la producción de un circuito impreso en la industria electrónica, se lamina una capa de cobre sobre un tablero de plástico. Después se imprime un patrón de circuito sobre el tablero mediante el uso de un polímero químicamente resistente. Luego el tablero es expuesto a un baño químico que reacciona con el cobre expuesto, lo que deja el circuito de cobre deseado, el cual se ha protegido mediante la capa extra de polímero. Por último, un disolvente elimina el polímero. Una reacción utilizada para eliminar el cobre expuesto del tablero del circuito es:



Una planta necesita producir 5000 tableros de circuito, cada uno con una superficie de 2.0 in $\times$ 3.0 in. Los tableros se cubren con una capa de cobre de 0.65 mm. En un procesamiento posterior, se elimina el 85% de cobre. El cobre tiene una densidad de 8.96 g/cm³. Calcule las masas de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ y NH_3 necesarias para producir los tableros de circuito, suponiendo que la reacción utilizada da un 97% de rendimiento.

- 3.107** El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas venenoso. La dosis letal es de aproximadamente 300 mg de HCN por kilogramo de aire inhalado. (a) Calcule la cantidad de HCN que produce la dosis letal en un laboratorio pequeño que mide $12 \times 15 \times 8.0$ ft. La densidad del aire a 26°C es de 0.00118 g/cm^3 . (b) Si el HCN se forma por la reacción de NaCN con un ácido como el H_2SO_4 , ¿qué masa de NaCN nos da la dosis letal en el laboratorio?



- (c) El HCN se forma cuando se queman fibras sintéticas que contienen Orlón® o Acrilán®. El Acrilán® tiene la fórmula empírica CH_2CHCN , por lo que el HCN es el 50.9% en masa de la fórmula. Una alfombra mide 12×15 ft y contiene 30 oz de fibras de Acrilán® por yarda cuadrada de alfombra. Si la alfombra se quema, ¿se generará una dosis letal de HCN en la habitación? Asuma que el rendimiento de HCN de las fibras es del 20%, y que se consume el 50% de la alfombra.
- 3.108** La fuente de oxígeno que permite la combustión interna de un motor dentro de un automóvil es aire. El aire es una

mezcla de gases, que son principalmente N_2 (~79%) y O_2 (~20%). En el cilindro de un motor de automóvil, el nitrógeno puede reaccionar con oxígeno para producir óxido nítrico gaseoso, NO. Mientras se emite NO desde el tubo de escape del automóvil, puede reaccionar con más oxígeno para producir dióxido de nitrógeno gaseoso. (a) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ambas reacciones. (b) Tanto el óxido nítrico como el dióxido de nitrógeno son contaminantes que pueden generar lluvia ácida y calentamiento global; colectivamente, se les denomina gases “ NO_x ”. En 2004, Estados Unidos emitió un estimado de 19 millones de toneladas de dióxido de nitrógeno hacia la atmósfera. ¿Cuántos gramos de dióxido de nitrógeno representa? (c) La producción de gases NO_x es una reacción secundaria no deseada del proceso de combustión del motor principal que convierte el octano, C_8H_{18} , en CO_2 y agua. Si se utiliza el 85% de oxígeno en un motor para la combustión del octano, y el resto se utiliza para producir dióxido de nitrógeno, calcule cuántos gramos de dióxido de nitrógeno se producirán durante la combustión de 500 gramos de octano.

REACCIONES ACUOSAS Y ESTEQUIOMETRÍA DE DISOLUCIONES



VISTA DEL OCEANO PACÍFICO a lo largo de la costa de California.

A CONTINUACIÓN...

4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas

Comenzaremos analizando la naturaleza de las sustancias disueltas en agua, ya sea que existan en el agua en forma de iones, moléculas o en una mezcla de ambos. Esta información es necesaria para comprender la naturaleza de los reactivos en disoluciones acuosas.

4.2 Reacciones de precipitación

Identificaremos las reacciones en las que los reactivos solubles generan un producto insoluble.

4.3 Reacciones ácido-base

Estudiaremos las reacciones en las que los protones, iones H^+ , se transfieren entre los reactivos.

4.4 Reacciones de oxidación-reducción

Analizaremos las reacciones en las que los electrones se transfieren entre los reactivos.

4.5 Concentración de disoluciones

Veremos que la cantidad de un compuesto en un determinado volumen de disolución se conoce como *concentración*. La concentración puede expresarse de varias formas, la más común es en moles de compuesto por litro de disolución (*molaridad*).

4.6 Estequiometría de disoluciones y análisis químico

Utilizaremos lo que hemos aprendido sobre estequiometría y concentración, para calcular las cantidades o concentraciones de sustancias en disolución.

LAS AGUAS DEL OCÉANO PACÍFICO, que vemos en la fotografía de la costa de California que da inicio a este capítulo, forman parte del océano mundial que cubre casi dos terceras partes de nuestro planeta. El agua ha sido clave en gran parte de la historia de la evolución de la Tierra. Podemos decir casi con certeza que la

vida misma se originó en el agua, y que la necesidad de agua que tienen todas las formas de vida ha ayudado a determinar diversas estructuras biológicas. Su propio cuerpo está formado por aproximadamente 60% en masa de agua. A lo largo de este texto veremos repetidamente que el agua posee muchas propiedades inusuales, que son esenciales para la existencia de la vida en la Tierra.

Las aguas de los océanos del mundo no parecen muy distintas a las del lago Tahoe, o al agua que fluye del grifo de su cocina, pero el sabor del agua de mar es todo lo que se necesita para demostrar que existe una importante diferencia. El agua tiene la excepcional capacidad de disolver una gran cantidad de sustancias. El agua en la Tierra, ya sea de la llave, de un riachuelo en la montaña o del mar, invariablemente contiene diversas sustancias disueltas. Una disolución en la que el agua es el medio disolvente se conoce como **disolución acuosa**. El agua de mar es diferente de lo que conocemos como “agua dulce”, ya que tiene una alta concentración total de sustancias iónicas disueltas.

El agua es el medio en el que se llevan a cabo la mayoría de las reacciones químicas dentro y fuera de nosotros. Los nutrientes disueltos en la sangre son transportados a nuestras células, en donde experimentan reacciones que nos ayudan a mantenernos



▲ **Figura 4.1 Cueva de piedra caliza.** Cuando el CO_2 se disuelve en agua, la disolución resultante es ligeramente ácida. Las cuevas de piedra caliza se forman por la acción disolvente de esta disolución ácida, que actúa sobre el CaCO_3 de la piedra caliza.

con vida. Las partes automotrices se oxidan cuando tienen contacto frecuente con disoluciones acuosas que contienen varias sustancias disueltas. Las espectaculares cuevas de piedra caliza (Figura 4.1 ▲) se forman por la acción disolvente del agua subterránea que contiene dióxido de carbono, $\text{CO}_2(ac)$:



En el capítulo 3 vimos algunos tipos sencillos de reacciones químicas y sus descripciones. En éste continuaremos estudiando reacciones químicas, pero nos enfocaremos en disoluciones acuosas. Gran parte de la química sucede en este tipo de disoluciones, por lo que debemos aprender el vocabulario y los conceptos que se utilizan para describir y comprender esta química. Además, ampliaremos los conceptos de estequiometría que aprendimos en el capítulo 3, considerando cómo se expresan y se utilizan las concentraciones de las disoluciones.

4.1 PROPIEDADES GENERALES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

Recuerde que una *disolución* es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. ∞ (Sección 1.2) La sustancia presente en mayor cantidad se conoce como disolvente. Las demás sustancias de la disolución se conocen como **solutos**; se dice que están disueltos en el disolvente. Por ejemplo, cuando una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl) se disuelve en una gran cantidad de agua, ésta es el disolvente y el cloruro de sodio es el soluto.

Propiedades electrolíticas

Imagine que prepara dos disoluciones acuosas, una disolviendo una cucharadita de sal de mesa (cloruro de sodio) en una taza de agua, y otra disolviendo una cucharadita de azúcar de mesa (sacarosa) en una taza de agua. Ambas disoluciones son transparentes e incoloras. ¿Cómo se diferencian? Una forma que puede no resultar inmediatamente obvia, es por su conductividad eléctrica: la disolución salina es buena conductora de electricidad, mientras que la azucarada no lo es.

Podemos saber si una disolución conduce la electricidad, utilizando un dispositivo como el que aparece en la figura 4.2 ►. Para que se ilumine la bombilla, debe fluir una corriente eléctrica entre los dos electrodos que se encuentran inmersos en la disolución. Aunque el agua en sí es mala conductora de electricidad, la presencia de iones ocasiona que las disoluciones acuosas se vuelvan buenas conductoras. Los iones transportan la carga eléctrica de un electrodo al otro, cerrando el circuito eléctrico. Por lo tanto, la conductividad de las disoluciones de NaCl indica la presencia de iones en la disolución. La falta de conductividad de las disoluciones con sacarosa indica la ausencia de iones. Cuando el NaCl se disuelve en agua, la disolución contiene iones Na^+ y Cl^- , cada uno rodeado por moléculas de agua. Cuando la sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) se disuelve en agua, la disolución sólo contiene moléculas neutras de sacarosa rodeadas por moléculas de agua.

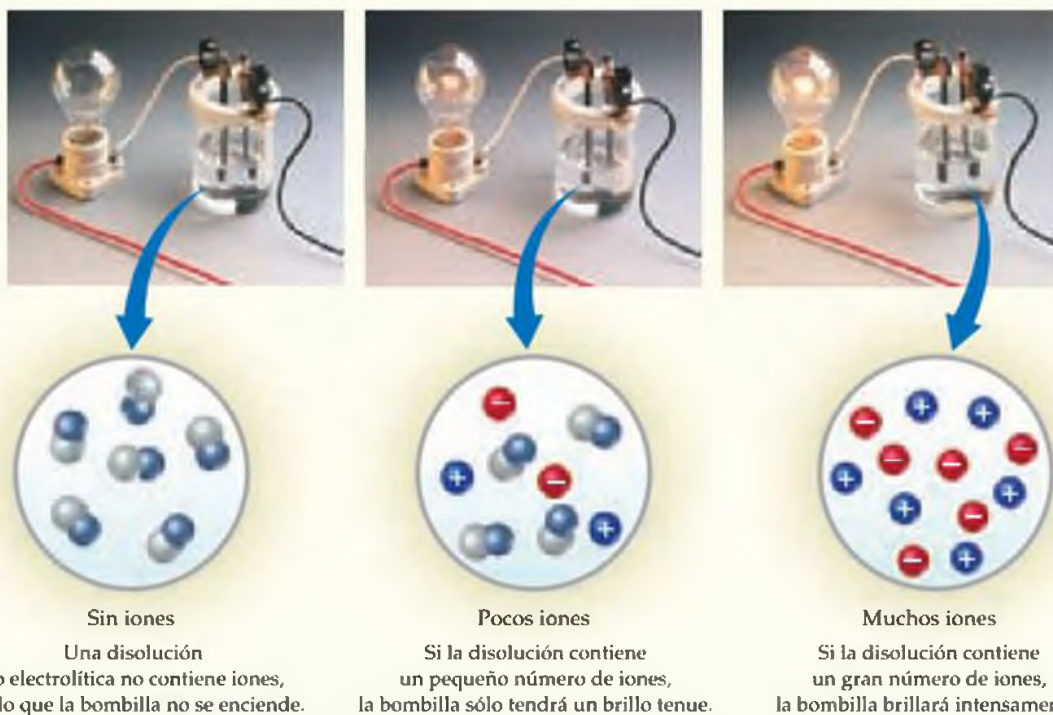
Una sustancia (como el NaCl) cuyas disoluciones acuosas contienen iones, se conoce como **electrolito**. Una sustancia (como la $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) que no forma iones en disolución, se conoce como **no electrolito**. La diferencia entre el NaCl y la $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ se debe en gran medida al hecho de que el NaCl es iónico, mientras que la $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ es molecular.

Compuestos iónicos en agua

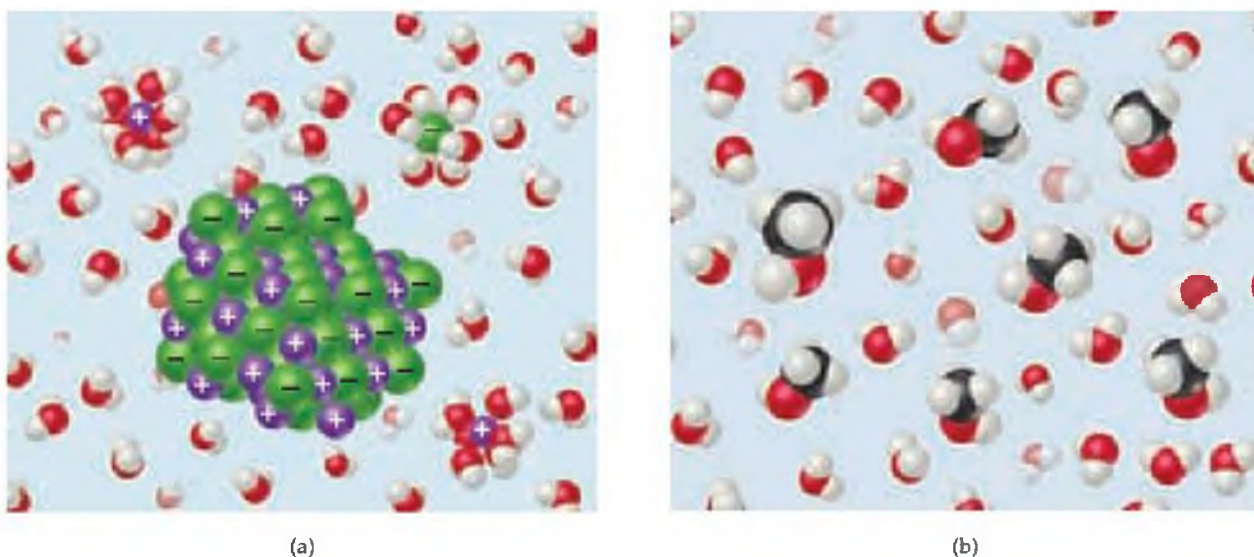
Recuerde que en la sección 2.7, y especialmente en la figura 2.23, vimos que el NaCl sólido consiste en un arreglo ordenado de iones Na^+ y Cl^- . Cuando el NaCl se disuelve en agua, cada ion se separa de la estructura sólida y se dispersa a través de la disolución, como muestra la figura 4.3(a) ►. El sólido iónico se *disocia* en sus iones componentes conforme se disuelve.

PROPIEDADES ELECTROLÍTICAS

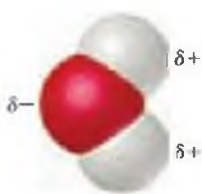
Una forma de diferenciar dos disoluciones acuosas es emplear un dispositivo que mide sus conductividades eléctricas. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contiene. Una disolución electrolítica contiene iones que sirven como transportadores de carga, lo que ocasiona que la bombilla se encienda.



▲ **Figura 4.2** Medición de concentraciones iónicas a través de la conductividad.



▲ **Figura 4.3** **Disolución en agua.** (a) Cuando un compuesto iónico se disuelve en agua, las moléculas de H_2O se separan, rodean y dispersan los iones en el líquido. (b) El metanol, CH_3OH , un compuesto molecular, se disuelve sin formar iones. Las moléculas del metanol contienen esferas negras, las cuales representan átomos de carbono. Tanto en el inciso (a) como en el (b), las moléculas de agua se han separado, para que las partículas del soluto puedan verse con mayor claridad.



El agua es un disolvente muy efectivo para compuestos iónicos. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, un extremo de la molécula (el átomo de O) es rico en electrones y tiene una carga parcial negativa, que se denota con δ^- . El otro extremo (átomos de H) tiene una carga parcial positiva, que se denota como δ^+ , como se muestra en el margen. Los iones positivos (cationes) son atraídos por el extremo negativo del H_2O , y los iones negativos (aniones) son atraídos por el extremo positivo.

Cuando un compuesto iónico se disuelve, los iones son rodeados por moléculas de agua, como muestra la figura 4.3(a). Se dice que los iones están solvatados. En las ecuaciones químicas denotamos estos iones escribiéndolos como $\text{Na}^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$, donde “ac” es una abreviatura de “acuoso”. [\(Sección 3.1\)](#) El proceso de solvatación ayuda a estabilizar a los iones en disolución, y evita que los cationes y los aniones se vuelvan a combinar. Además, debido a que los iones y sus “corazas” de moléculas de agua que los rodean pueden moverse libremente, los iones se dispersan uniformemente a través de la disolución.

Generalmente podemos predecir la naturaleza de los iones presentes en una disolución de un compuesto iónico, a partir del nombre químico de la sustancia. Por ejemplo, el sulfato de sodio (Na_2SO_4) se disocia en iones sodio (Na^+) y en iones sulfato (SO_4^{2-}). Debe recordar las fórmulas y las cargas de iones comunes (Tablas 2.4 y 2.5), para comprender las formas en que existen los compuestos iónicos en disolución acuosa.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué especies se encuentran disueltas en una disolución de (a) KCN, (b) NaClO_4 ?

Compuestos moleculares en agua

Cuando un compuesto molecular se disuelve en agua, la disolución generalmente consiste en moléculas intactas dispersas a través de la disolución. Como consecuencia, la mayoría de los compuestos moleculares son no electrolitos. Como hemos visto, el azúcar de mesa (sacarosa) es un ejemplo de un no electrolito. Como otro ejemplo, una disolución de metanol (CH_3OH) en agua consiste completamente en moléculas de CH_3OH dispersas en toda el agua [Figura 4.3(b)].

Sin embargo, unas cuantas sustancias moleculares tienen disoluciones acuosas que contienen iones. Los ácidos son los más importantes de estas disoluciones. Por ejemplo, cuando el $\text{HCl}(\text{g})$ se disuelve en agua para formar ácido clorhídrico, $\text{HCl}(\text{ac})$, se *ioniza*; es decir, se disocia en iones $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$.

Electrolitos fuertes y débiles

Dos categorías de electrolitos, fuertes y débiles, difieren en cuanto a su capacidad de conducir la electricidad. Los **electrolitos fuertes** son aquellos solutos que existen completamente en disolución, o casi por completo como iones. Básicamente todos los compuestos iónicos solubles (como el NaCl) y algunos compuestos moleculares (como el HCl) son electrolitos fuertes. Los **electrolitos débiles** son aquellos solutos que existen en disolución en su mayoría en forma de moléculas, con sólo una pequeña fracción en forma de iones. Por ejemplo, en una disolución de ácido acético (CH_3COOH) la mayor parte del soluto está presente en forma de moléculas de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$; sólo una pequeña fracción (alrededor del 1%) del CH_3COOH está presente como iones $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{CH}_3\text{COOH}^-(\text{ac})$.*

Debemos ser cuidadosos para no confundir hasta qué grado se disuelve un electrolito, con su calidad de fuerte o débil. Por ejemplo, el CH_3COOH es extremadamente soluble en agua, pero es un electrolito débil. Por otra parte, el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ no es muy soluble, pero la cantidad de sustancia que se disuelve se disocia casi por completo, por lo tanto, el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es un electrolito fuerte.

*La fórmula química del ácido acético algunas veces se escribe como $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, con la parte ácida H escrita al principio de la fórmula, por lo que se parece a otros ácidos comunes, como el HCl. La fórmula CH_3COOH conforma la estructura molecular del ácido acético, con la parte ácida H junto al átomo de O al final de la fórmula.

Cuando un electrolito débil como el ácido acético se ioniza en disolución, escribimos la reacción de la siguiente forma:



La dos flechas que apuntan en ambas direcciones implican que la reacción es significativa en ambos sentidos. En cualquier momento dado, algunas moléculas de CH_3COOH se ionizan para formar iones H^+ y CH_3COO^- . Al mismo tiempo, los iones H^+ y CH_3COO^- se vuelven a combinar para formar CH_3COOH . El balance entre estos procesos opuestos determina las cantidades relativas de iones y de moléculas neutras. Este balance produce un estado de **equilibrio químico**, en el que los números relativos de cada tipo de ion o molécula en la reacción son constantes en el tiempo. Esta condición de equilibrio varía de un electrolito débil a otro. Los equilibrios químicos son extremadamente importantes, por lo que dedicaremos los capítulos 15 a 17 a examinarlos detalladamente.

Los químicos utilizan dos flechas que señalan en ambas direcciones para representar la ionización de electrolitos débiles y una sola flecha para representar la ionización de electrolitos fuertes. Debido a que el HCl es un electrolito fuerte, escribimos la ecuación para su ionización de la siguiente forma:



La ausencia de una flecha inversa indica que los iones H^+ y Cl^- no tienen tendencia a recombinarse en agua para formar moléculas de HCl .

En las siguientes secciones veremos más de cerca cómo podemos utilizar la composición de un compuesto para predecir si es un electrolito fuerte, débil o un no electrolito. Por el momento, sólo debe recordar que *los compuestos iónicos solubles son electrolitos fuertes*. Los compuestos iónicos se distinguen por estar formados por metales y no metales, como el NaCl , el FeSO_4 y el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, o compuestos que contienen el ion amonio, NH_4^+ , como el NH_4Br y el $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué soluto ocasionará que la bombilla del experimento en la figura 4.2 se ilumine con mayor intensidad, CH_3OH o MgBr_2 ?

■ EJERCICIO RESUELTO 4.1

Cómo relacionar los números relativos de aniones y cationes con sus fórmulas químicas

El diagrama de la derecha representa una disolución acuosa de uno de los siguientes compuestos: MgCl_2 , KCl o K_2SO_4 . ¿Cuál es la disolución que mejor representa el diagrama?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide asociar las esferas cargadas del diagrama con los iones presentes en una disolución de una sustancia iónica.

Estrategia: Examinamos las sustancias iónicas dadas en el problema, para determinar los números relativos y las cargas de los iones que cada una contiene. Después correlacionamos estas especies iónicas cargadas con las que aparecen en el diagrama.

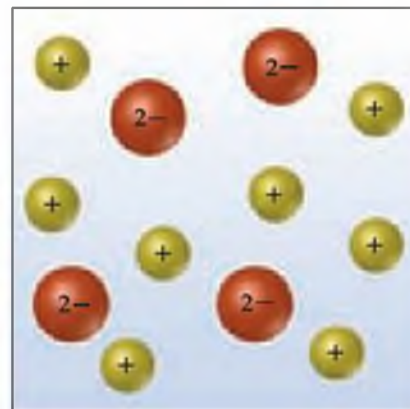
Resolución: El diagrama muestra el doble de cationes que de aniones, lo que concuerda con la fórmula K_2SO_4 .

Comprobación: Observe que la carga total neta del diagrama es cero, como debe ser si representa a una sustancia iónica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si fuera a dibujar diagramas (como el que aparece a la derecha) para representar disoluciones acuosas de cada uno de los siguientes compuestos iónicos, ¿cuántos aniones dibujaría si el diagrama tuviera seis cationes? (a) NiSO_4 , (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (c) Na_3PO_4 , (d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Respuestas: (a) 6, (b) 12, (c) 2, (d) 9.



4.2 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

La figura 4.4 ▼ muestra la mezcla de dos disoluciones transparentes. Una de ellas contiene nitrato de plomo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, y la otra contiene yoduro de potasio (KI). La reacción entre estos dos solutos genera un producto amarillo insoluble. Las reacciones que dan como resultado la formación de un producto insoluble se conocen como **reacciones de precipitación**. Un **precipitado** es un sólido insoluble formado por una reacción en disolución. En la figura 4.4, el precipitado es yoduro de plomo (PbI_2), un compuesto que tiene muy poca solubilidad en agua:



El otro producto de esta reacción, nitrato de potasio (KNO_3), permanece en disolución.

Las reacciones de precipitación se efectúan cuando ciertos pares de iones con cargas opuestas se atraen entre sí con tal fuerza, que forman un sólido iónico insoluble. Para predecir si ciertas combinaciones de iones forman compuestos insolubles, debemos considerar algunas reglas (o patrones) relacionados con las solubilidades de los compuestos iónicos comunes.

Reglas de solubilidad de compuestos iónicos

La **solubilidad** de una sustancia a una temperatura dada es la cantidad de sustancia que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente a la temperatura dada. Por

▼ **Figura 4.4** Una reacción de precipitación.

REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN

Las reacciones que dan como resultado la formación de un producto insoluble, se conocen como reacciones de precipitación.

$2 \text{KI}(\text{ac})$

Adición de una disolución incolora de yoduro de potasio (KI)

+

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$

a una disolución incolora de nitrato de plomo (II)

$\longrightarrow$

$\text{PbI}_2(\text{s}) + 2 \text{KNO}_3(\text{ac})$

forma un precipitado amarillo de yoduro de plomo (II) (PbI_2) que se sedimenta lentamente en el fondo del vaso de precipitados.

TABLA 4.1 ■ Reglas de solubilidad de algunos compuestos iónicos comunes en agua

Compuestos iónicos solubles		Excepciones importantes
Compuestos que contienen	NO_3^-	Ninguna
	CH_3COO^-	Ninguna
	Cl^-	Compuestos de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	Br^-	Compuestos de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	I^-	Compuestos de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Compuestos de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos iónicos insolubles		Excepciones importantes
Compuestos que contienen	S^{2-}	Compuestos de NH_4^+ , los cationes de metales alcalinos, y Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Compuestos de NH_4^+ , los cationes de metales alcalinos
	PO_4^{3-}	Compuestos de NH_4^+ , los cationes de metales alcalinos
	OH^-	Compuestos de cationes de metales alcalinos, y NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}

ejemplo, sólo 1.2×10^{-3} moles de PbI_2 se disuelven en un litro de agua a 25°C . En nuestras explicaciones, a cualquier sustancia con una solubilidad menor que 0.01 mol/L la llamaremos *insoluble*. En esos casos, la atracción entre iones con cargas opuestas en el sólido es demasiado grande para que las moléculas de agua separen de manera significativa a los iones; la sustancia permanece prácticamente sin disolver.

Desafortunadamente, no existen reglas basadas en propiedades físicas sencillas, como la carga iónica, que nos ayuden a predecir si un compuesto iónico en particular será soluble. Sin embargo, las observaciones experimentales han llevado a reglas empíricas para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos. Por ejemplo, los experimentos muestran que todos los compuestos iónicos comunes que contienen el anión nitrato, NO_3^- , son solubles en agua. La tabla 4.1▲ resume las reglas de solubilidad de algunos compuestos iónicos comunes. Esta tabla está organizada de acuerdo con el anión del compuesto, pero también revela hechos muy importantes acerca de los cationes. Observe que *todos los compuestos iónicos comunes formados por los iones de metales alcalinos (grupo 1A de la tabla periódica) y por el ion amonio (NH_4^+) son solubles en agua*.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.2 | Uso de las reglas de solubilidad

Clasifique los siguientes compuestos iónicos, como solubles o insolubles en agua: (a) carbonato de sodio (Na_2CO_3), (b) sulfato de plomo (PbSO_4).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona los nombres y fórmulas de dos compuestos iónicos, y se nos pide predecir si son solubles o insolubles en agua.

Estrategia: Podemos utilizar la tabla 4.1 para responder la pregunta. Entonces, debemos enfocarnos en el anión de cada compuesto, ya que la tabla está organizada por aniones.

Resolución:

(a) De acuerdo con la tabla 4.1, la mayoría de los carbonatos son insolubles. Pero los carbonatos de cationes de metales alcalinos (como el ion sodio) son una excepción, y son solubles. Por lo tanto, el Na_2CO_3 es soluble en agua.

(b) La tabla 4.1 indica que aunque la mayoría de los sulfatos son solubles en agua, el sulfato de Pb^{2+} es una excepción, por lo tanto, el PbSO_4 es insoluble en agua.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Clasifique los siguientes compuestos como solubles o insolubles en agua: (a) hidróxido de cobalto(II), (b) nitrato de bario, (c) fosfato de amonio.

Respuestas: (a) insoluble, (b) soluble, (c) soluble.

Para predecir si se forma un precipitado cuando mezclamos disoluciones acuosas de dos electrolitos fuertes, debemos (1) observar los iones presentes en los reactivos; (2) considerar las posibles combinaciones de los cationes y aniones, y (3) utilizar la tabla 4.1 para determinar si cualquiera de estas combinaciones es insoluble. Por ejemplo, ¿se forma un precipitado cuando se mezclan disoluciones de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y NaOH ? Tanto el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como el NaOH son compuestos iónicos solubles y electrolitos fuertes. Al mezclar $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$ y $\text{NaOH}(\text{ac})$ primero se produce una disolución que contiene iones Mg^{2+} , NO_3^- , Na^+ y OH^- . ¿Alguno de los cationes interactuará con alguno de los aniones para formar un compuesto insoluble? Además de los reactivos, otras interacciones posibles son Mg^{2+} con OH^- y Na^+ con NO_3^- . En la tabla 4.1 vemos que los hidróxidos generalmente son insolubles. Debido a que el Mg^{2+} no es una excepción, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es insoluble y, por lo tanto, formará un precipitado. Sin embargo, el NaNO_3 es soluble, por lo que el Na^+ y el NO_3^- permanecerán en disolución. La ecuación balanceada para la reacción de precipitación es



Reacciones de intercambio (metátesis)

En la ecuación 4.5, observe que los cationes de los dos reactivos intercambian aniones, el Mg^{2+} se queda con el OH^- , y el Na^+ se queda con el NO_3^- . Las fórmulas químicas de los productos se basan en las cargas de los iones; se necesitan dos iones OH^- para generar un compuesto neutro con Mg^{2+} , y un ion NO_3^- para generar un compuesto neutro con Na^+ . (Sección 2.7) La ecuación puede balancearse sólo después de que se han determinado las fórmulas químicas de los productos.

Las reacciones en las que los iones positivos y negativos parecen intercambiar compañeros, conforman la siguiente ecuación general:



Tales reacciones se conocen como **reacciones de intercambio** o **reacciones de metátesis** (que en griego significa “transponer”). Las reacciones de precipitación cumplen con este patrón, como lo hacen muchas reacciones ácido-base, como veremos en la sección 4.3.

Para completar y balancear una ecuación de metátesis, siga estos pasos:

1. Utilice las fórmulas químicas de los reactivos para determinar los iones que están presentes.
2. Escriba las fórmulas químicas de los productos, combinando el catión de un reactivo con el anión del otro. (Utilice las cargas de los iones para determinar los subíndices de las fórmulas químicas).
3. Por último, balancee la ecuación.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.3 Predicción de una reacción de metátesis

- (a) Prediga la identidad del precipitado que se forma cuando se mezclan las disoluciones de BaCl_2 y K_2SO_4 .
 (b) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona dos reactivos iónicos, y se nos pide predecir el producto insoluble que forman.

Estrategia: Necesitamos anotar los iones presentes en los reactivos e intercambiar los aniones entre los dos cationes. Una vez que escribimos las fórmulas químicas para estos productos, podemos utilizar la tabla 4.1 para determinar cuál es insoluble en agua. Si conocemos los productos, también podemos escribir la ecuación para la reacción.

Resolución:

(a) Los reactivos contienen iones Ba^{2+} , Cl^- , K^+ y SO_4^{2-} . Si intercambiamos los aniones, tendremos BaSO_4 y KCl . De acuerdo con la tabla 4.1, la mayoría de los compuestos de SO_4^{2-} son solubles, pero aquellos con Ba^{2+} no lo son. Entonces, el BaSO_4 es insoluble y precipitará de la disolución. Por otra parte, el KCl es soluble.

(b) Por el inciso (a) conocemos las fórmulas químicas de los productos, BaSO_4 y KCl . La ecuación balanceada con sus rútilos de fase es



■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Qué compuesto precipita cuando se mezclan las disoluciones de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y LiOH ?
 (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. (c) ¿Se formará un precipitado cuando se mezclan las disoluciones de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y KOH ?

Respuestas: (a) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 6 \text{LiOH}(ac) \longrightarrow$

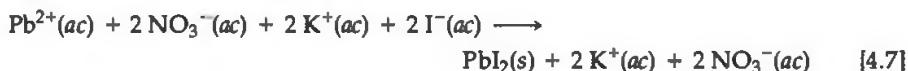
$2 \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3 \text{Li}_2\text{SO}_4(ac)$; (c) no (los dos productos posibles son solubles en agua).

Ecuaciones iónicas

Al escribir ecuaciones químicas para reacciones en disolución acuosa, resulta útil indicar explícitamente si las sustancias disueltas están presentes predominantemente como iones o como moléculas. Volvamos a considerar la reacción de precipitación entre el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y el 2KI , que vimos anteriormente en la figura 4.4:



Una ecuación escrita de esta manera, donde se muestran las fórmulas químicas completas de los reactivos y productos, se conoce como **ecuación molecular**, porque muestra las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos sin indicar su carácter iónico. Debido a que el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, el KI y el KNO_3 son compuestos solubles y, por lo tanto, electrolitos fuertes, podemos escribir la ecuación química para indicar explícitamente los iones que están en la disolución:



Una ecuación escrita de esta forma, con todos los electrolitos fuertes solubles mostrados como iones, se conoce como **ecuación iónica completa**.

Observe que el $\text{K}^+(ac)$ y el $\text{NO}_3^-(ac)$ aparecen en ambos lados de la ecuación 4.7. Los iones que aparecen en forma idéntica tanto en los reactivos como en los productos de una ecuación iónica completa, se conocen como **iones espectadores**. Dichos iones están presentes, pero no desempeñan una función directa en la reacción. Cuando los iones espectadores se omiten en la ecuación (se cancelan, como las cantidades algebraicas), nos quedamos con la **ecuación iónica neta**:



Una ecuación iónica neta sólo incluye los iones y las moléculas directamente involucradas en la reacción. La carga se conserva en las reacciones, por lo que la suma de las cargas de los iones debe ser la misma en ambos lados de una ecuación iónica neta balanceada. En este caso la carga $2+$ del catión y las dos cargas $1-$ de los aniones suman cero, la carga del producto eléctricamente neutro. *Si cada ion de una ecuación iónica completa es un espectador, entonces no ocurre reacción alguna.*

PIÉNSELO UN POCO

¿En la siguiente ecuación química, aparece algún ion espectador?



Las ecuaciones iónicas netas se utilizan ampliamente para ilustrar las similitudes entre diversas reacciones que involucran electrolitos. Por ejemplo, la ecuación 4.8 expresa la característica esencial de la reacción de precipitación entre cualquier electrolito fuerte que contiene Pb^{2+} y cualquier electrolito fuerte que contiene I^- : los iones $\text{Pb}^{2+}(ac)$ y $\text{I}^-(ac)$ se combinan para formar un precipitado de PbI_2 . Entonces, una ecuación iónica neta demuestra que más de un conjunto de reactivos puede generar la misma reacción neta. Por ejemplo, las disoluciones acuosas de KI y MgI_2 comparten muchas similitudes químicas, porque ambos contienen iones I^- . Por otra parte, la ecuación completa identifica a los reactivos reales que participan en una reacción.

Los siguientes pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas netas:

1. Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción.
2. Rescriba la ecuación para mostrar los iones que se forman en la disolución, cuando cada electrolito fuerte soluble se disocia en sus iones componentes. *Sólo los electrolitos fuertes disueltos en disoluciones acuosas se escriben en forma iónica.*
3. Identifique y cancele los iones espectadores.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.4 | Cómo escribir una ecuación iónica neta

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezclan las disoluciones de cloruro de calcio y carbonato de sodio.

SOLUCIÓN

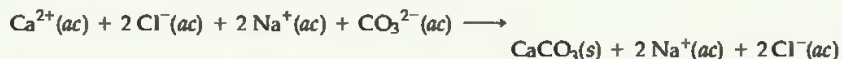
Análisis: Nuestra tarea es escribir una ecuación iónica neta para una reacción de precipitación, dados los nombres de los reactivos presentes en disolución.

Estrategia: Primero debemos escribir las fórmulas químicas de los reactivos y productos, y después determinar cuál producto es insoluble. Después tenemos que escribir y balancear la ecuación molecular. Luego, escribir cada electrolito fuerte soluble como iones independientes para obtener la ecuación iónica completa. Por último, eliminamos los iones espectadores para obtener la ecuación iónica neta.

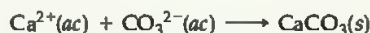
Resolución: El cloruro de calcio está compuesto por iones calcio, Ca^{2+} , y iones cloruro, Cl^- ; entonces, una disolución acuosa de la sustancia es $\text{CaCl}_2(ac)$. El carbonato de calcio está compuesto por iones Na^+ y CO_3^{2-} ; entonces, una disolución acuosa del compuesto es $\text{Na}_2\text{CO}_3(ac)$. En las ecuaciones moleculares para reacciones de precipitación, los aniones y los cationes parecen intercambiar compañeros. Por lo tanto, colocamos al Ca^{2+} con el CO_3^{2-} para obtener CaCO_3 y el Na^+ con el Cl^- para obtener NaCl . De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, el CaCO_3 es insoluble y el NaCl es soluble. La ecuación molecular balanceada es



En una ecuación iónica completa, sólo los electrolitos fuertes disueltos (como los compuestos iónicos solubles) se escriben como iones independientes. Como nos indican los rótulos (ac) , el CaCl_2 , Na_2CO_3 y NaCl están disueltos en la disolución. Además, todos ellos son electrolitos fuertes. El CaCO_3 es un compuesto iónico, pero no es soluble; las fórmulas de los compuestos insolubles no se escriben en forma de sus iones componentes, por lo que la ecuación iónica completa es



El Cl^- y el Na^+ son iones espectadores. Al cancelarlos, obtenemos la siguiente ecuación iónica neta:



Comprobación: Podemos comprobar nuestro resultado, si confirmamos que ambos elementos y la carga eléctrica están balanceados. Cada lado tiene un Ca, un C y tres O, y la carga neta de cada lado es igual a 0.

Comentario: Si ninguno de los iones de una ecuación iónica se elimina de la disolución o cambia de alguna manera, entonces todos ellos son iones espectadores y la reacción no se lleva a cabo.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezclan las disoluciones acuosas de nitrato de plata y fosfato de potasio.

Respuesta: $3 \text{Ag}^+(ac) + \text{PO}_4^{3-}(ac) \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4(s)$.



▲ **Figura 4.5** Algunos ácidos (izquierda) y bases (derecha) comunes que se utilizan en el hogar.

4.3 REACCIONES ÁCIDO-BASE

Muchos ácidos y bases son sustancias industriales y domésticas (Figura 4.5 ◀), y algunas son componentes importantes de fluidos biológicos. Por ejemplo, el ácido clorhídrico es un compuesto químico industrial importante y el principal constituyente del jugo gástrico de su estómago. Los ácidos y bases también son electrolitos comunes.

Ácidos

Los **ácidos** son sustancias que se ionizan en disoluciones acuosas para formar iones hidrógeno, por lo que incrementan la concentración de iones $\text{H}^+(\text{ac})$. Debido a que el átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón, el H^+ es simplemente un protón. Por lo tanto, los ácidos son conocidos frecuentemente como donadores de protones. Los modelos moleculares de tres ácidos comunes, HCl , HNO_3 y CH_3COOH , aparecen al margen.

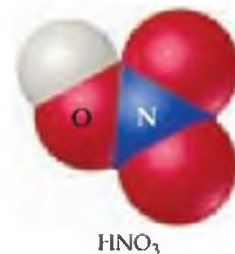
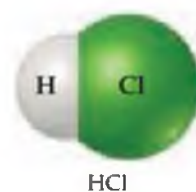
Así como los cationes están rodeados y unidos por moléculas de agua (vea la figura 4.3[a]), el protón también es solvatado por moléculas de agua. En la sección 16.2 explicaremos con detalle la naturaleza del protón en agua. Cuando escribamos ecuaciones químicas que involucren al protón en agua, lo representaremos simplemente como $\text{H}^+(\text{ac})$.

Las moléculas de diferentes ácidos pueden ionizarse para formar distintos números de iones H^+ . Tanto el HCl como el HNO_3 son ácidos *monopróticos*, los cuales producen un H^+ por molécula de ácido. El ácido sulfúrico, H_2SO_4 , es un ácido *diprótico*, uno que produce dos H^+ por molécula de ácido. La ionización del H_2SO_4 , y otros ácidos dipróticos, ocurre en dos pasos:



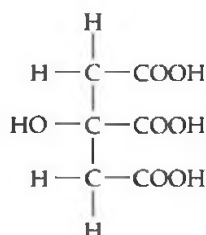
Aunque el H_2SO_4 es un electrolito fuerte, sólo la primera ionización es completa. Por lo tanto, las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico contienen una mezcla de $\text{H}^+(\text{ac})$, $\text{HSO}_4^-(\text{ac})$ y $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$.

La molécula CH_3COOH (ácido acético) que hemos mencionado frecuentemente es el principal componente del vinagre. El ácido acético tiene cuatro hidrógenos, pero sólo uno de ellos es capaz de ionizarse en el agua. Sólo el hidrógeno que está unido al oxígeno del grupo COOH se ionizará en el agua; los otros hidrógenos están unidos al carbono y no rompen sus enlaces $\text{C}-\text{H}$ en el agua. En el capítulo 16 explicaremos los ácidos con mucho más detalle.



PIÉNSELO UN POCO

La fórmula estructural del ácido cítrico, un componente principal de los frutos cítricos, aparece a continuación:



¿Cuántos $\text{H}^+(\text{ac})$ pueden generarse a partir de cada molécula de ácido cítrico, cuando éste se disuelve en agua?

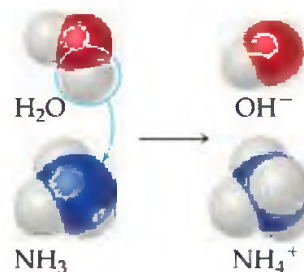
Bases

Las **bases** son sustancias que aceptan (reaccionan con) iones H^+ . Las bases producen iones hidróxido (OH^-) cuando se disuelven en agua. Los compuestos de hidróxidos iónicos, como el NaOH , KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se encuentran entre las bases más comunes. Cuando se disuelven en agua, se disocian en sus iones componentes, e introducen iones OH^- en la disolución.

Los compuestos que no contienen iones OH^- también pueden ser bases. Por ejemplo, el amoníaco (NH_3) es una base común. Cuando se añade al agua, éste acepta un ion H^+ de la molécula de agua y entonces produce un ion OH^- (Figura 4.6▶):



El amoníaco es un electrolito débil, ya que sólo una pequeña fracción del NH_3 (aproximadamente 1%) forma iones NH_4^+ y OH^- .



▲ **Figura 4.6 Transferencia del ion hidrógeno.** Una molécula de H_2O actúa como donadora de protones (ácido), y el NH_3 como un aceptor de protones (base). Sólo una fracción del NH_3 reacciona con H_2O ; el NH_3 es un electrolito débil.

TABLA 4.2 ■ Ácidos y bases fuertes comunes

Ácidos fuertes	Bases fuertes
Clorhídrico, HCl	Hidróxidos de metales del grupo 1A (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH)
Bromhídrico, HBr	Hidróxidos de metales pesados del grupo 2A [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$]
Yodhídrico, HI	
Clórico, HClO_3	
Perclórico, HClO_4	
Nítrico, HNO_3	
Sulfúrico, H_2SO_4	

Ácidos y bases fuertes y débiles

Los ácidos y bases que son electrolitos fuertes (completamente ionizados en disolución) se conocen como **ácidos fuertes** y **bases fuertes**. Aquellos que son electrolitos débiles (parcialmente ionizados) se conocen como **ácidos débiles** y **bases débiles**. Los ácidos fuertes son más reactivos que los ácidos débiles, cuando la reactividad depende sólo de la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$. Sin embargo, la reactividad de un ácido puede depender del anión así como del $\text{H}^+(\text{ac})$. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) es un ácido débil (sólo se ioniza parcialmente en disolución acuosa), pero es muy reactivo y ataca vigorosamente a muchas sustancias, incluido el vidrio. Esta reactividad se debe a la acción combinada del $\text{H}^+(\text{ac})$ y al $\text{F}^-(\text{ac})$.

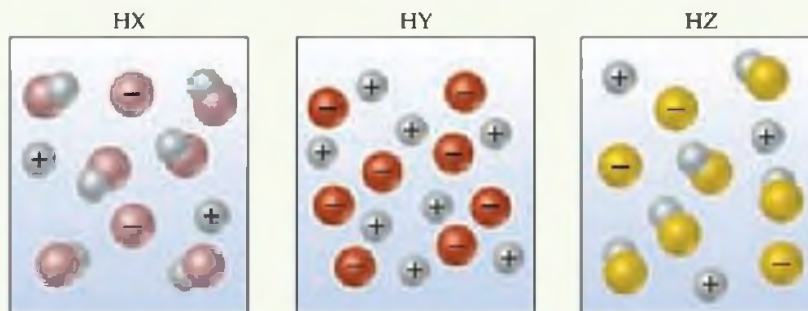
La tabla 4.2 ▲ lista los ácidos y bases fuertes más comunes; es conveniente que los memorice. Cuando revise esta tabla, observe que algunos de los ácidos más comunes, como el HCl, HNO_3 y H_2SO_4 , son fuertes. (En el caso del H_2SO_4 , como vimos antes, sólo el primer protón se ioniza completamente). Tres de los ácidos fuertes son compuestos hidrogenados de la familia de los halógenos. (Sin embargo, el HF, es un ácido débil). La lista de ácidos fuertes es muy corta; la mayoría de los ácidos son débiles. Las únicas bases fuertes comunes son los hidróxidos de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ (los metales alcalinos, grupo 1A) y los hidróxidos de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} (los alcalinotérreos pesados, grupo 2A). Éstos son los hidróxidos metálicos solubles más comunes. La mayoría de los demás hidróxidos metálicos son insolubles en agua. La base débil más común es el NH_3 , el cual reacciona con el agua para formar iones OH^- (Ecuación 4.11).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes es un ácido fuerte: H_2SO_3 , HBr, CH_3COOH ?

■ EJERCICIO RESUELTO 4.5 | Comparación de ácidos fuertes

Los siguientes diagramas representan disoluciones acuosas de tres ácidos (HX, HY y HZ), en los que, por claridad, se omiten las moléculas de agua. Ordénelos del más fuerte al más débil.



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide ordenar los tres ácidos del más fuerte al más débil, basándonos en los dibujos esquemáticos de sus disoluciones.

Estrategia: Podemos analizar los dibujos para determinar los números relativos de especies moleculares no cargadas que están presentes. El ácido más fuerte es el que tiene más iones H^+ , y menos moléculas no disociadas en la disolución. El ácido más débil es el que tiene más cantidad de moléculas no disociadas.

Resolución: El orden es $\text{HY} > \text{HZ} > \text{HX}$. HY es un ácido fuerte porque está totalmente ionizado (no hay moléculas de HY en disolución), mientras que HX y HZ son ácidos débiles, cuyas disoluciones consisten en una mezcla de moléculas y iones. Debido a que HZ contiene más iones H^+ y menos moléculas que HX, es un ácido más fuerte.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine un diagrama que muestra 10 iones Na^+ y 10 OH^- . Si esta disolución se mezclara con la que aparece en la página anterior para HY, ¿qué aspecto tendría el diagrama que representa la disolución, después de cualquier reacción posible? (los iones H^+ reaccionarán con los iones OH^- para formar H_2O).

Respuesta: El diagrama final mostraría 10 iones Na^+ , 2 iones OH^- , 8 iones Y^- y 8 moléculas de H_2O .

Cómo identificar electrolitos fuertes y débiles

Si recordamos los ácidos y las bases fuertes comunes (Tabla 4.2), y recordamos que el NH_3 es una base débil, podemos hacer predicciones razonables acerca del comportamiento electrolítico de un gran número de sustancias solubles en agua. La tabla 4.3 resume nuestras observaciones acerca de los electrolitos. Para clasificar una sustancia soluble como un electrolito fuerte, débil o no electrolito, simplemente debemos recorrer la tabla de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha. Primero nos preguntamos si la sustancia es iónica o molecular. Si es iónica, es un electrolito fuerte. La segunda columna de la tabla 4.3 nos indica que todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes. Si la sustancia que deseamos clasificar es molecular, nos preguntamos si es un ácido o una base. (¿Tiene un H al principio de la fórmula química, o contiene un grupo COOH ?). Si se trata de un ácido, confiamos en la lista memorizada de la tabla 4.2 para determinar si es un electrolito fuerte o débil: todos los ácidos fuertes son electrolitos fuertes, y todos los ácidos débiles son electrolitos débiles. Si un ácido no aparece en la tabla 4.2, es probable que sea un ácido débil y que, por lo tanto, sea un electrolito débil. Por ejemplo, el H_3PO_4 , H_2SO_3 y $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, no aparecen en la tabla 4.2, y son ácidos débiles. Si la sustancia que queremos clasificar es una base, nuevamente consultamos la tabla 4.2 para determinar si se trata de una listada en las bases fuertes. El NH_3 es la única base molecular que consideramos en este capítulo, y la tabla 4.3 nos indica que es un electrolito débil. (Existen compuestos llamados aminas que se relacionan con el NH_3 , y que también son bases moleculares, pero no las consideraremos hasta el capítulo 16). Por último, cualquier sustancia molecular que encontremos en este capítulo, que no sea un ácido o NH_3 , probablemente será un no electrolito.

TABLA 4.3 ■ Resumen del comportamiento electrolítico de compuestos iónicos y moleculares solubles comunes

	Electrolito fuerte	Electrolito débil	No electrolito
Iónico	Todos	Ninguno	Ninguno
Molecular	Ácidos fuertes (vea la tabla 4.2)	Ácidos débiles Bases débiles	Todos los demás compuestos

■ EJERCICIO RESUELTO 4.6 Cómo identificar electrolitos fuertes, débiles y no electrolitos

Clasifique cada una de las siguientes sustancias disueltas como electrolito fuerte, débil o no electrolito: CaCl_2 , HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), HCOOH (ácido fórmico), KOH .

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan varias fórmulas químicas, y se nos pide clasificar cada sustancia como un electrolito fuerte, débil o no electrolito.

Estrategia: El método que seguimos está esbozado en la tabla 4.3. Podemos predecir si una sustancia es iónica o molecular, basándonos en su composición. Como vimos en la sección 2.7, la mayoría de los compuestos iónicos que encontramos en este texto están formados por un metal y un no metal, mientras que la mayoría de los compuestos moleculares están formados sólo por no metales.

Resolución: Dos compuestos se ajustan al criterio de los compuestos iónicos: CaCl_2 y KOH . Debido a que la tabla 4.3 nos indica que todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes, así es como podemos clasificar a estas dos sustancias. Los tres compuestos restantes son moleculares. Dos de ellos, el HNO_3 y el HCOOH , son ácidos. El ácido nítrico, HNO_3 , es un ácido fuerte común, como muestra la tabla 4.2, y por lo tanto es un electrolito fuerte. Debido a que la mayoría de los ácidos son débiles, lo más seguro es que el HCOOH es un ácido débil (electrolito débil). Esto es correcto. El compuesto molecular restante, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, no es un ácido ni una base, por lo que es un no electrolito.

Comentario: Aunque el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tiene un grupo OH , no es un hidróxido metálico; por lo tanto, no es una base. En cambio, es miembro de una clase de compuestos orgánicos que tienen enlaces $\text{C}-\text{OH}$, los cuales se conocen como alcoholes. (Sección 2.9) El grupo COOH se conoce como “grupo de ácidos carboxílicos” (Capítulo 16). Las moléculas que tienen este grupo son ácidos débiles.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere las disoluciones en las que 0.1 mol de cada uno de los siguientes compuestos se disuelve en 1 L de agua: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de calcio), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosa), CH_3COONa (acetato de sodio) y CH_3COOH (ácido acético). Ordene las disoluciones en orden creciente de conductividad eléctrica, basándose en el hecho de que a mayor número de iones en disolución, mayor conductividad.

Respuestas: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (no electrolito) < CH_3COOH (electrolito débil, que existe principalmente en forma de moléculas con pocos iones) < CH_3COONa (electrolito fuerte que proporciona dos iones, Na^+ y CH_3COO^-) < $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (electrolito fuerte que proporciona tres iones, Ca^{2+} y 2 NO_3^-).

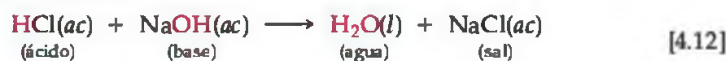


▲ **Figura 4.7** Indicador ácido-base azul de bromotímol. El indicador es azul en una disolución básica, y amarillo en una ácida. El matraz de la izquierda muestra al indicador en presencia de una base, amoníaco acuoso (rotulado como hidróxido de amonio). El matraz de la derecha muestra al indicador en presencia de ácido clorhídrico, HCl .

Reacciones de neutralización y sales

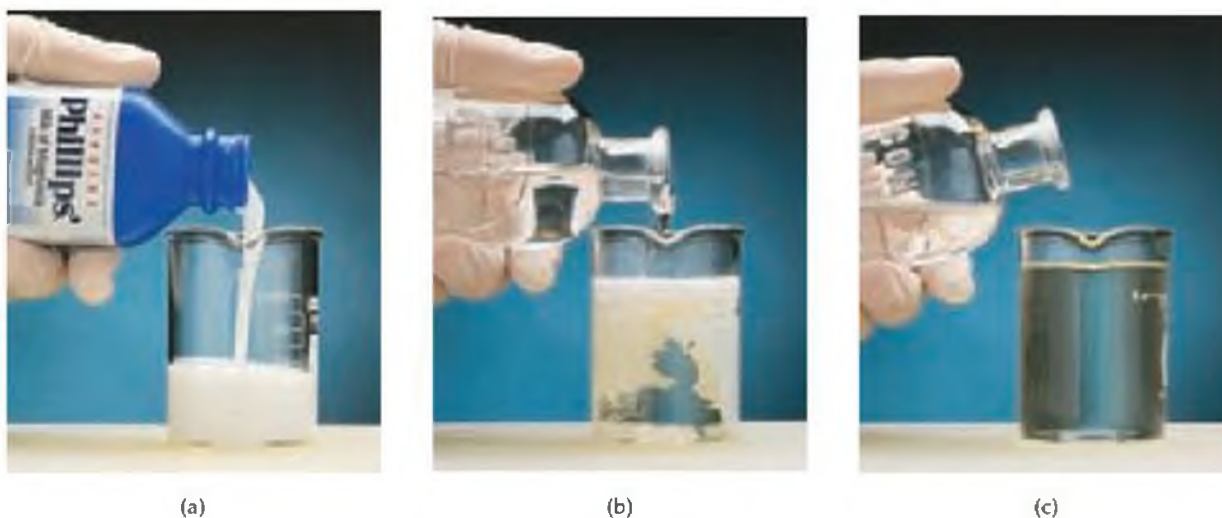
Las propiedades de las disoluciones ácidas son muy diferentes de las disoluciones básicas. Los ácidos tienen un sabor agrio, mientras que las bases tienen un sabor amargo.* Los ácidos pueden cambiar los colores de ciertos tintes en una forma específica que difiere del efecto de una base (Figura 4.7 ▲). Por ejemplo, un ácido cambia el tinte conocido como tornasol de azul a rojo, mientras que una base lo cambia de rojo a azul. Además, las disoluciones ácidas y básicas difieren en sus propiedades químicas de diversas formas importantes, las cuales analizaremos en éste y otros capítulos posteriores.

Cuando se mezclan una disolución de un ácido y una disolución de una base, ocurre una **reacción de neutralización**. Los productos de la reacción no tienen las propiedades características de la disolución ácida ni las de la básica. Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio, ocurre la siguiente reacción:



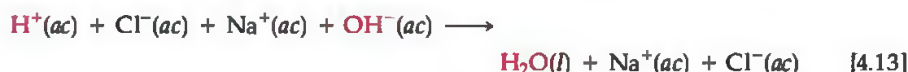
El agua y la sal de mesa, NaCl , son los productos de la reacción. Como analogía de esta reacción, el término **sal** se utiliza para señalar cualquier compuesto iónico cuyo catión proviene de una base (por ejemplo, Na^+ de NaOH), y cuyo anión proviene de un ácido (por ejemplo, Cl^- de HCl). En general, una **reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico, produce agua y una sal**.

**Probar las disoluciones químicas, no es buena idea. Sin embargo, todos hemos tenido ácidos en la boca, como el ácido ascórbico (vitamina C), ácido acetilsalicílico (aspirina) y ácido cítrico (en frutos cítricos), y estamos familiarizados con su característico sabor agrio. Los jabones, que son básicos, tienen el característico sabor amargo de las bases.*



▲ **Figura 4.8** Reacción de $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ con ácido clorhídrico. (a) La leche de magnesia es una suspensión de hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en agua. (b) El hidróxido de magnesio se disuelve conforme se añade el ácido clorhídrico, $\text{HCl}(ac)$. (c) La disolución final transparente contiene $\text{MgCl}_2(ac)$ soluble, como muestra la ecuación 4.15.

Debido a que el HCl , el NaOH y el NaCl , son electrolitos fuertes solubles, la ecuación iónica completa asociada con la ecuación 4.12 es



Por lo tanto, la ecuación iónica neta es



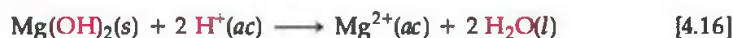
La ecuación 4.14 resume la característica esencial de la reacción de neutralización entre cualquier ácido fuerte y cualquier base fuerte: los iones $\text{H}^+(ac)$ y $\text{OH}^-(ac)$ se combinan para formar H_2O .

La figura 4.8 ▲ muestra la reacción entre el ácido clorhídrico y la base $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la cual es insoluble en agua; vemos cómo se disuelve una suspensión blanca lechosa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, llamada leche de magnesia, mientras ocurre la reacción de neutralización:

Ecuación molecular:



Ecuación iónica neta:



Observe que los iones OH^- (esta vez de un reactivo sólido) y los iones H^+ se combinan para formar H_2O . Debido a que los iones intercambian compañeros, las reacciones de neutralización entre ácidos e hidróxidos metálicos, también son reacciones de metátesis.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.7 | Cómo escribir ecuaciones químicas para una reacción de neutralización

(a) Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción entre disoluciones acuosas de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. (b) Escriba la ecuación iónica neta para esta reacción.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan las fórmulas químicas de un ácido y una base, y se nos pide que escribamos una ecuación molecular balanceada, y después la ecuación iónica neta de la reacción de neutralización.

Estrategia: Como indican la ecuación 4.12 y el enunciado en cursivas que le sigue, las reacciones de neutralización forman dos productos, H_2O y una sal. Analizamos el catión de la base y el anión del ácido, para determinar la composición de la sal.

Resolución:

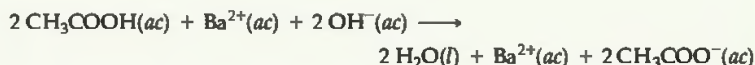
(a) La sal contendrá el catión de la base (Ba^{2+}) y el anión del ácido (CH_3COO^-). Por lo tanto, la fórmula de la sal es $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, este compuesto es soluble. La ecuación molecular no balanceada para la reacción de neutralización es



Para balancear esta ecuación molecular debemos proporcionar dos moléculas de CH_3COOH para generar los dos iones CH_3COO^- y para proporcionar los dos iones H^+ , necesarios para que se combinen con los dos iones OH^- de la base. La ecuación molecular balanceada es



(b) Para escribir la ecuación iónica neta, debemos determinar si cada compuesto de la disolución acuosa es un electrolito fuerte. El CH_3COOH es un electrolito débil (ácido débil), el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es un electrolito fuerte y el $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ también es un electrolito fuerte (compuesto iónico). Por lo tanto, la ecuación iónica completa es



Al eliminar los iones espectadores, tenemos



Simplificando los coeficientes, obtenemos la ecuación iónica neta:



Comprobación: Podemos determinar si la ecuación molecular está balanceada correctamente, contando el número de átomos de cada especie en ambos lados de la flecha. (Hay 10 H, 6 O, 4 C y 1 Ba de cada lado). Sin embargo, con frecuencia es más fácil verificar las ecuaciones contando los grupos: hay 2 grupos CH_3COO , así como 1 Ba, y 4 átomos adicionales de H y dos de O, de cada lado de la ecuación. La ecuación iónica neta es correcta, porque los números de cada tipo de elemento y la carga neta son los mismos en ambos lados de la ecuación.

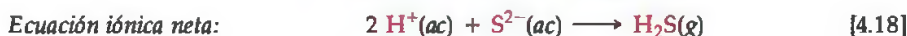
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción de ácido carbónico (H_2CO_3) e hidróxido de potasio (KOH). (b) Escriba la ecuación iónica neta para esta reacción.

Respuestas: (a) $\text{H}_2\text{CO}_3(ac) + 2 \text{KOH}(ac) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l) + \text{K}_2\text{CO}_3(ac)$; (b) $\text{H}_2\text{CO}_3(ac) + 2 \text{OH}^-(ac) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_3^{2-}(ac)$. (El H_2CO_3 es un ácido débil, por lo que es un electrolito débil, mientras que el KOH, una base fuerte y el K_2CO_3 , un compuesto iónico, son electrolitos fuertes).

Reacciones ácido-base con formación de gases

Muchas bases, además del OH^- , reaccionan con H^+ para formar compuestos moleculares. Dos de ellas las puede encontrar en el laboratorio, y son el ion sulfuro y el ion carbonato. Estos dos aniones reaccionan con ácidos para formar gases que tienen poca solubilidad en agua. El sulfuro de hidrógeno (H_2S), la sustancia que da a los huevos podridos su olor fétido, se forma cuando un ácido como el $\text{HCl}(ac)$ reacciona con un sulfuro metálico como el Na_2S :



Los carbonatos y bicarbonatos reaccionan con ácidos para formar CO_2 gaseoso. La reacción de CO_3^{2-} o HCO_3^- con un ácido, primero genera ácido carbónico (H_2CO_3). Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico se adiciona al bicarbonato de sodio, ocurre la siguiente reacción:



El ácido carbónico es inestable. Si este ácido está presente en disolución, en concentración suficiente, se descompone para formar H_2O y CO_2 , el cual escapa de la disolución en forma de gas.



La descomposición del H_2CO_3 produce burbujas de CO_2 gaseoso, como se aprecia en la figura 4.9 ◀. La reacción total se resume con las siguientes ecuaciones:

Ecuación molecular:



▲ **Figura 4.9** El carbonato reacciona con ácidos para formar dióxido de carbono gaseoso. Aquí, el NaHCO_3 (sólido blanco) reacciona con ácido clorhídrico. Las burbujas contienen CO_2 .

La química en acción

ANTIÁCIDOS

Su estómago secreta ácidos para ayudar a digerir los alimentos. Estos ácidos, los cuales incluyen al ácido clorhídrico, contienen alrededor de 0.1 mol de H^+ por litro de disolución. Normalmente una capa de mucosa protege al estómago y al tracto digestivo de los efectos corrosivos del ácido estomacal. Sin embargo, pueden aparecer agujeros en esta capa, que permiten que el ácido ataque el tejido subyacente, lo que ocasiona daños dolorosos. Estos agujeros, conocidos como úlceras, pueden ser ocasionados por la secreción excesiva de ácidos o por un debilitamiento de la capa digestiva. Sin embargo, los estudios indican que muchas úlceras son causadas por una infección bacteriana. Entre el 10 y el 20% de los estadounidenses sufre por úlceras en algún momento de sus vidas. Muchos otros experimentan indigestión ocasional o acidez que se debe a que los ácidos digestivos llegan al esófago.

Podemos tratar el problema del exceso de ácido estomacal de dos sencillas maneras: (1) eliminar el exceso de ácido, o (2) disminuir la producción de ácido. Aquellas sustancias que eliminan

el exceso de ácido se conocen como *antiácidos*, y las que disminuyen la producción de ácido se conocen como *inhibidores de ácidos*. La figura 4.10 muestra varios antiácidos comunes que pueden adquirirse sin receta médica.

Los antiácidos son bases simples que neutralizan los ácidos digestivos; pueden hacerlo porque contienen iones hidróxido, carbonato o bicarbonato. La tabla 4.4 lista las sustancias activas de algunos antiácidos.

La generación más reciente de medicamentos contra úlceras, como el Tagamet® y Zantac®, son inhibidores de ácidos. Actúan sobre las células que producen ácido en la capa protectora del estómago. La formulaciones que controlan el ácido de esta forma, ahora están disponibles como medicamentos que no requieren receta médica para su venta.

Ejercicio relacionado: 4.95.

TABLA 4.4 ■ Algunos antiácidos comunes

Nombre comercial	Agentes neutralizadores de ácido
Alka-Seltzer®	NaHCO_3
Amphojel®	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Do-Gel®	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3
Leche de magnesia	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Maalox®	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$
Mylanta®	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$
Rolaids®	$\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$
Tums®	CaCO_3



▲ **Figura 4.10 Antiácidos.** Todos estos productos actúan como agentes neutralizadores de ácido en el estómago.

Tanto el NaHCO_3 como el Na_2CO_3 se utilizan como neutralizadores en derrames de ácido. La sal bicarbonato o carbonato se adiciona hasta que se detiene la efervescencia debida a la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$. Algunas veces el bicarbonato de sodio se utiliza como antiácido para aliviar el malestar estomacal. En ese caso, el HCO_3^- reacciona con el ácido estomacal para formar $\text{CO}_2(\text{g})$. La efervescencia que se produce cuando una tableta de Alka-Seltzer® se agrega al agua, se debe a la reacción del bicarbonato de sodio con el ácido cítrico.

PIÉNSELO UN POCO

Como analogía de los ejemplos que hemos dado en el texto, prediga cuál gas se forma cuando el $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{s})$ se trata con $\text{HCl}(\text{ac})$.

4.4 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

En las reacciones de precipitación, los cationes y los aniones se unen para formar un compuesto iónico insoluble. En reacciones de neutralización, los iones H^+ y OH^- se unen para formar moléculas de H_2O . Ahora consideremos una tercera clase importante de reacción, una en la que los electrones se transfieren entre los reactivos. Tales reacciones se conocen como **reacciones de oxidación-reducción** o *redox*.

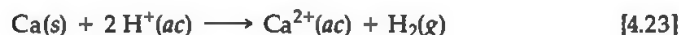
► **Figura 4.11 Corrosión del hierro.** La corrosión del hierro es ocasionada por el ataque químico del oxígeno y el agua a superficies metálicas expuestas. La corrosión es todavía más rápida con agua salada.



Oxidación y reducción

La corrosión del hierro (oxidación) y de otros metales, tal como la corrosión de las terminales de una batería de automóvil, son procesos conocidos. Llamamos *corrosión* a la conversión de un metal en un compuesto metálico, por medio de una reacción entre el metal y alguna sustancia de su entorno. La corrosión, como se ve en la figura 4.11 ▲, involucra la reacción de oxígeno con el hierro, en presencia de agua.

Cuando un metal se corroe, pierde electrones para formar cationes. Por ejemplo, el calcio es vigorosamente atacado por ácidos para formar iones calcio:

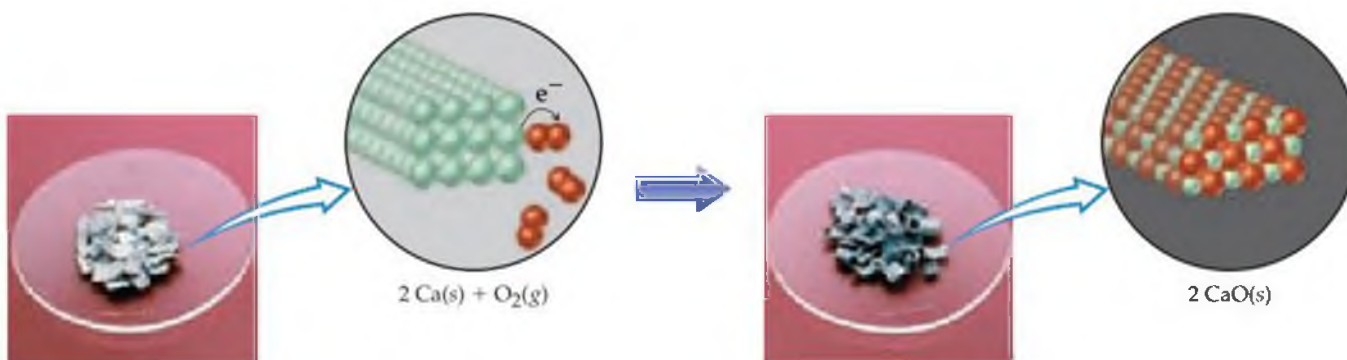


Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más positiva (es decir, cuando ha perdido electrones), decimos que se oxida. *A la pérdida de electrones que experimenta una sustancia, se le llama oxidación.* Entonces, el Ca, que no tiene carga neta, se *oxida* (experimenta una oxidación) en la ecuación 4.23 para formar Ca^{2+} .

El término oxidación se utiliza porque las primeras reacciones de este tipo en ser estudiadas a fondo, fueron reacciones con oxígeno. Muchos metales reaccionan directamente con el O_2 del aire para formar óxidos metálicos. En estas reacciones, el metal transfiere electrones al oxígeno, para formar un compuesto iónico con el ion metálico y el ion óxido. Por ejemplo, cuando el calcio metálico se expone al aire, la superficie metálica brillante se opaca conforme se produce CaO :

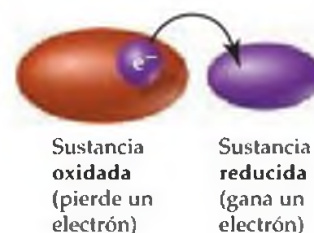


Cuando el Ca se oxida en la ecuación 4.24, el oxígeno se transforma de O_2 neutro a dos iones O^{2-} (Figura 4.12 ▼). Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más negativa (ha ganado electrones), decimos que se ha *reducido*. *A la ganancia*



▲ **Figura 4.12 Oxidación de calcio metálico mediante oxígeno molecular.** La oxidación involucra la transferencia de electrones del metal al O_2 , para finalmente dar lugar a la formación de CaO .

de electrones que experimenta una sustancia, le llamamos **reducción**. Cuando un reactivo pierde electrones (es decir, cuando se *oxida*), otro reactivo debe ganarlos. La oxidación de una sustancia siempre va acompañada por la reducción de otra, cuando los electrones se transfieren entre ellas.



Números de oxidación

Antes de que podamos identificar adecuadamente una reacción de oxidación-reducción, necesitamos un sistema para contabilizar o dar seguimiento a los electrones ganados por la sustancia que se reduce, y a los electrones que pierde la sustancia que se oxida. El concepto de números de oxidación (también conocidos como *estados de oxidación*) se ideó para hacer esto. A cada átomo de una molécula neutra o de una especie con carga se le asigna un **número de oxidación**, que es la carga real para un ion monoatómico; o bien, el número de oxidación es la carga hipotética asignada al átomo, suponiendo que los electrones son mantenidos *completamente* por un átomo o el otro. Los números de oxidación de ciertos átomos cambian en una reacción de oxidación-reducción. La oxidación ocurre cuando el número de oxidación aumenta, mientras que la reducción ocurre cuando el número de oxidación disminuye.

Utilice las siguientes reglas para asignar los números de oxidación:

1. *Para un átomo en su forma elemental, el número de oxidación siempre es cero.*
Por lo tanto, cada átomo de H en la molécula H_2 tiene un número de oxidación de 0, y cada átomo de P en la molécula P_4 tiene un número de oxidación de 0.
2. *Para cualquier ion monoatómico, el número de oxidación es igual a la carga del ion.*
Entonces, K^+ tiene un número de oxidación de +1, S^{2-} tiene un número de oxidación de -2, y así sucesivamente. Los iones de metales alcalinos (Grupo 1A) siempre tienen una carga de $1+$ y, por lo tanto, los metales alcalinos siempre tienen un número de oxidación de +1 en sus compuestos. De forma similar, los metales alcalinotérreos (Grupo 2A) siempre tienen +2, y el aluminio (Grupo 3A) siempre tiene +3 en sus compuestos. (Al escribir números de oxidación, escribiremos el signo antes del número, para diferenciarlos de las cargas electrónicas reales, las cuales escribimos primero con el número).
3. Los **no metales** generalmente tienen números de oxidación negativos, aunque algunas veces pueden ser positivos:
 - (a) *El número de oxidación del oxígeno normalmente es -2*, tanto en compuestos iónicos como moleculares. La principal excepción se presenta en los compuestos llamados peróxidos, los cuales contienen el ion O_2^{2-} , lo que da a cada oxígeno un número de oxidación de -1.
 - (b) *El número de oxidación del hidrógeno por lo general es +1*, cuando se une con no metales, y -1 cuando se une con metales.
 - (c) *El número de oxidación del flúor es -1 en todos los compuestos.* Los demás **halógenos** tienen un número de oxidación de -1 en la mayoría de los compuestos binarios. Sin embargo, cuando se combinan con oxígeno, como en los oxianiones, tienen estados de oxidación positivos.
4. *La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro es cero. La suma de los números de oxidación de un ion poliatómico es igual a la carga del ion.* Por ejemplo, en el ion hidronio, H_3O^+ , el número de oxidación de cada hidrógeno es +1 y el del oxígeno es -2. Por lo tanto, la suma de los números de oxidación es $3(+1) + (-2) = +1$, lo que es igual a la carga neta del ion. Esta regla es muy útil para obtener el número de oxidación de un átomo en un compuesto o ion, si se conoce los números de oxidación de los otros átomos, como ilustra el ejercicio muestra 4.8.

PIÉNSELO UN POCO

- (a) ¿Qué elemento de los gases nobles tiene el mismo número de electrones que el ion fluoruro?
- (b) ¿Cuál es el número de oxidación de ese gas noble?

EJERCICIO RESUELTO 4.8 | Cómo determinar números de oxidación

Determine el número de oxidación del azufre en cada uno de los siguientes: (a) H_2S , (b) S_8 , (c) SCl_2 , (d) Na_2SO_3 , (e) SO_4^{2-} .

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el número de oxidación del azufre en dos especies moleculares, en la forma elemental y en dos sustancias iónicas.

Estrategia: En cada especie, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser igual a la carga de las especies. Utilizaremos las reglas descritas anteriormente para asignar los números de oxidación.

Resolución:

(a) Cuando se une con un no metal, el hidrógeno tiene un número de oxidación de +1 (regla 3b). Debido a que la molécula H_2S es neutra, la suma de los números de oxidación debe ser igual a cero (regla 4). Si x es el número de oxidación del S, tenemos $2(+1) + x = 0$. Por lo tanto, S tiene un número de oxidación de -2.

(b) Como ésta es una forma elemental del azufre, el número de oxidación del S es 0 (regla 1).

(c) Ya que éste es un compuesto binario, esperamos que el cloro tenga un número de oxidación de -1 (regla 3c). La suma de los números de oxidación debe ser igual a cero (regla 4). Si x es el número de oxidación del S, tenemos $x + 2(-1) = 0$. En consecuencia, el número de oxidación del S debe ser +2.

(d) El sodio, un metal alcalino, siempre tiene un número de oxidación de +1 en sus compuestos (regla 2). El oxígeno tiene un estado de oxidación común de -2 (regla 3a). Si x es igual al número de oxidación del S, tenemos $2(+1) + x + 3(-2) = 0$. Por lo tanto, el número de oxidación del S en este compuesto es +4.

(e) El estado de oxidación del O es -2 (regla 3a). La suma de los números de oxidación es igual a -2, la carga neta del ion SO_4^{2-} (regla 4). Por lo tanto, tenemos $x + 4(-2) = -2$. A partir de esta relación concluimos que el número de oxidación del S en este ion es +6.

Comentario: Estos ejemplos ilustran que el número de oxidación de un elemento dado depende del compuesto en el que está presente. Los números de oxidación del azufre, como vimos en estos ejemplos, van de -2 hasta +6.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el estado de oxidación del elemento que aparece en negritas en cada uno de los siguientes: (a) P_2O_5 , (b) NaH , (c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (d) SnBr_4 , (e) BaO_2 ?

Respuestas: (a) +5, (b) -1, (c) +6, (d) +4, (e) -1.

Oxidación de metales por medio de ácidos y sales

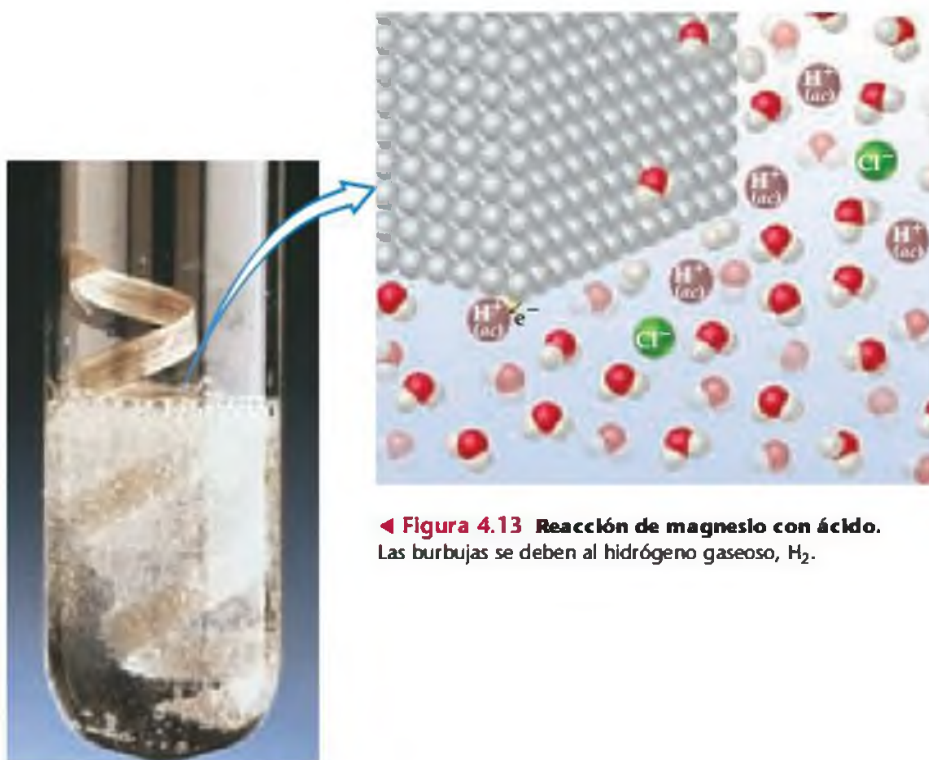
Existen muchos tipos de reacciones redox. Por ejemplo, las reacciones de combustión son reacciones redox, porque el oxígeno elemental se convierte en compuestos de oxígeno. ∞ (Sección 3.2) En este capítulo consideramos las reacciones redox entre metales y ácidos o sales. En el capítulo 20 analizaremos tipos de reacciones redox más complejas.

La reacción de un metal ya sea con un ácido o con una sal metálica se ajusta al siguiente patrón general:



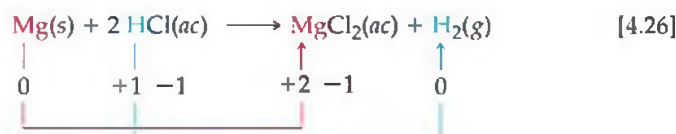
Estas reacciones se conocen como **reacciones de desplazamiento**, debido a que el ion en disolución es desplazado o sustituido por un elemento que se oxida.

Muchos metales experimentan reacciones de desplazamiento con ácidos, y producen sales e hidrógeno gaseoso. Por ejemplo, el magnesio metálico reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio e hidrógeno gaseoso

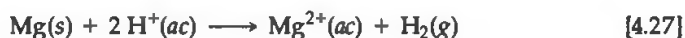


◀ **Figura 4.13** Reacción de magnesio con ácido. Las burbujas se deben al hidrógeno gaseoso, H_2 .

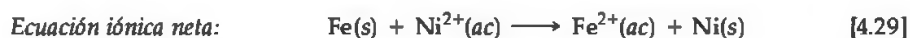
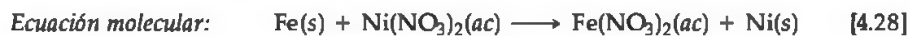
(Figura 4.13 ▲). Para mostrar que la oxidación y la reducción han ocurrido, el número de oxidación de cada átomo aparece debajo de la ecuación química para esta reacción:



Observe que el número de oxidación del Mg cambia de 0 a +2. El aumento en el número de oxidación indica que el átomo ha perdido electrones y que, por lo tanto, se ha oxidado. El ion H^+ del ácido disminuye su número de oxidación de +1 a 0, lo que indica que este ion ha ganado electrones y que, por lo tanto, se ha reducido. El número de oxidación del ion Cl^- permanece en -1, y es un ion espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es la siguiente:



Los metales también pueden oxidarse con disoluciones acuosas de distintas sales. Por ejemplo, el hierro metálico se oxida a Fe^{2+} con disoluciones acuosas de Ni^{2+} , como el $Ni(NO_3)_2(ac)$:



La oxidación de Fe para formar Fe^{2+} en esta reacción, va acompañada por la reducción del Ni^{2+} a Ni. Recuerde: *siempre que una sustancia se oxida, alguna otra debe reducirse.*

EJERCICIO RESUELTO 4.9 Cómo escribir ecuaciones moleculares y iónicas netas para reacciones de oxidación-reducción

Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción de aluminio con ácido bromhídrico.

SOLUCIÓN

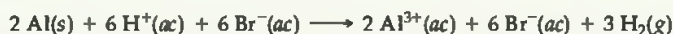
Análisis: Debemos escribir dos ecuaciones, la molecular y la iónica neta, para la reacción redox entre un metal y un ácido.

Estrategia: Los metales reaccionan con ácidos para formar sales y H_2 gaseoso. Para escribir las ecuaciones balanceadas, debemos escribir las fórmulas químicas de los dos reactivos y después determinar la fórmula de la sal. La sal se compone del catión formado por el metal, y el anión del ácido.

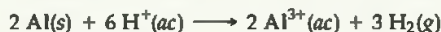
Resolución: Las fórmulas de los reactivos dados son Al y HBr. El catión formado por el Al es Al^{3+} , y el anión del ácido bromhídrico es Br^- . Entonces, la sal formada en la reacción es $AlBr_3$. Si escribimos los reactivos y productos, y después balanceamos la ecuación, obtenemos esta ecuación molecular:



Tanto el HBr como el $AlBr_3$ son electrolitos fuertes solubles. Por lo tanto, la ecuación iónica completa es



Debido a que el Br^- es un ion espectador, la ecuación iónica neta es



Comentario: La sustancia que se oxida es el aluminio metálico, ya que su estado de oxidación cambia de 0 en el metal a +3 en el catión, por lo que aumenta su número de oxidación. El H^+ se reduce, porque su estado de oxidación cambia de +1 en el ácido a 0 en el H_2 .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción entre el magnesio y el sulfato de cobalto(II). (b) ¿Cuál se oxida y cuál se reduce en la reacción?

Respuestas: (a) $Mg(s) + CoSO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + Co(s)$;

$Mg(s) + Co^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Co(s)$; (b) El Mg se oxida y el Co^{2+} se reduce.

La serie de actividad

¿Es posible predecir si cierto metal será oxidado o no por un ácido o una sal en particular? Esta pregunta tiene importancia práctica así como interés químico. Por ejemplo, de acuerdo con la ecuación 4.28, no sería prudente almacenar una disolución de nitrato de níquel en un recipiente de hierro, ya que la disolución lo disolvería. Cuando un metal se oxida, éste reacciona para formar varios compuestos. Una oxidación extensa puede ocasionar una falla en las partes metálicas de una maquinaria o que se deterioren las estructuras metálicas.

Los diferentes metales varían en cuanto a la facilidad con que se oxidan. Por ejemplo, el Zn se oxida con disoluciones acuosas de Cu^{2+} , pero la Ag no. El Zn, por lo tanto, pierde electrones más rápidamente que la Ag; es decir, es más fácil que el Zn se oxide, en comparación con la Ag.

A la lista de metales organizados en orden decreciente de su facilidad de oxidación, se le conoce como **serie de actividad**. La tabla 4.5 ► proporciona la serie de actividad en disolución acuosa de los metales más comunes; el hidrógeno también está incluido en esta tabla. Los metales que se encuentran en la parte superior de la tabla, como los metales alcalinos y los alcalinotérreos, son los que se oxidan con mayor facilidad; es decir, reaccionan más rápidamente para formar compuestos. A éstos se les conoce como *metales activos*. Los metales que se encuentran en la parte inferior de la serie de actividad, como los elementos de transición de los grupos 8B y 1B, son muy estables y forman compuestos más lentamente. Estos metales, los cuales se utilizan para hacer monedas y joyería, se conocen como *metales nobles*, debido a su baja reactividad.

La serie de actividad puede utilizarse para predecir el resultado de las reacciones entre metales y sales metálicas o ácidos. *Cualquier metal de la lista puede ser oxidado por los iones de los elementos que se encuentran debajo de él.* Por ejemplo, en la

TABLA 4.5 ■ Serie de actividad de metales en disolución acuosa

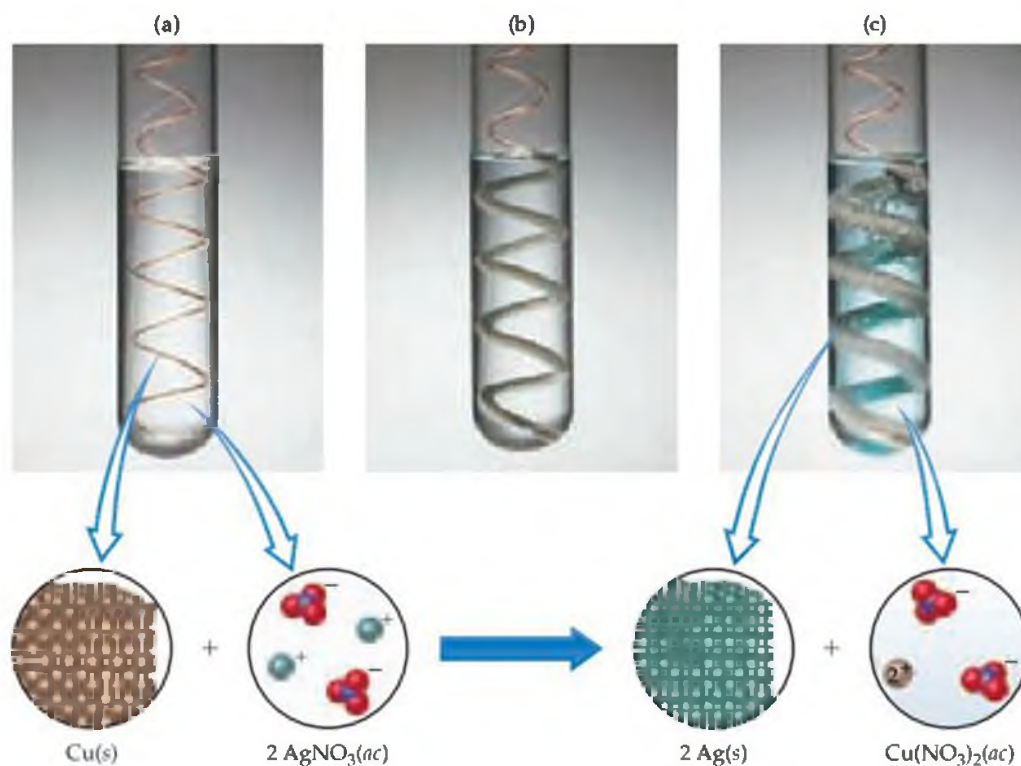
Metal	Reacción de oxidación
Litio	$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(ac) + e^-$
Potasio	$\text{K}(s) \longrightarrow \text{K}^+(ac) + e^-$
Bario	$\text{Ba}(s) \longrightarrow \text{Ba}^{2+}(ac) + 2e^-$
Calcio	$\text{Ca}(s) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(ac) + 2e^-$
Sodio	$\text{Na}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(ac) + e^-$
Magnesio	$\text{Mg}(s) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + 2e^-$
Aluminio	$\text{Al}(s) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(ac) + 3e^-$
Manganeso	$\text{Mn}(s) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2e^-$
Zinc	$\text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^-$
Cromo	$\text{Cr}(s) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(ac) + 3e^-$
Hierro	$\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^-$
Cobalto	$\text{Co}(s) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac) + 2e^-$
Níquel	$\text{Ni}(s) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^-$
Estaño	$\text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac) + 2e^-$
Plomo	$\text{Pb}(s) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(ac) + 2e^-$
Hidrógeno	$\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}^+(ac) + 2e^-$
Cobre	$\text{Cu}(s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^-$
Plata	$\text{Ag}(s) \longrightarrow \text{Ag}^+(ac) + e^-$
Mercurio	$\text{Hg}(l) \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2e^-$
Platino	$\text{Pt}(s) \longrightarrow \text{Pt}^{2+}(ac) + 2e^-$
Oro	$\text{Au}(s) \longrightarrow \text{Au}^{3+}(ac) + 3e^-$



serie, el cobre se encuentra arriba de la plata. Entonces, el cobre metálico será oxidado por iones de plata, como muestra la figura 4.14 ▼:



La oxidación de cobre a iones de cobre va acompañada por la reducción de iones de plata a plata metálica. La plata metálica es evidente en la superficie de los alambres de cobre de las figuras 4.14(b) y 4.14(c). El nitrato de cobre(II) produce un color azul en la disolución, el cual es más evidente en el inciso (c).



◀ **Figura 4.14** Reacción de cobre con iones de plata. Cuando el cobre metálico se coloca en una disolución de nitrato de plata, ocurre una reacción redox, y se forma plata metálica y una disolución azul de nitrato de cobre(II).

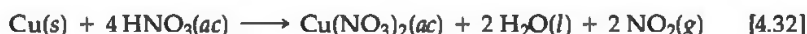
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los iones siguientes se reduce más fácilmente, $\text{Mg}^{2+}(\text{ac})$ o $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$?

Sólo aquellos metales que se encuentran por arriba del hidrógeno en la serie de actividad, son capaces de reaccionar con ácidos para formar H_2 . Por ejemplo, el Ni reacciona con $\text{HCl}(\text{ac})$ para formar H_2 :



Debido a que los elementos que se encuentran por debajo del hidrógeno en la serie de actividad no son oxidados por el H^+ , el Cu no reacciona con el $\text{HCl}(\text{ac})$. Resulta interesante que el cobre sí reacciona con el ácido nítrico, como vimos previamente en la figura 1.11. Sin embargo, esta reacción no es una oxidación simple del Cu por los iones H^+ del ácido, sino que el metal es oxidado a Cu^{2+} por el ion nitrato del ácido, acompañado por la formación de dióxido de nitrógeno $\text{NO}_2(\text{g})$ de color café.



¿En la ecuación 4.32, qué sustancia se reduce cuando el cobre se oxida? En este caso, el NO_2 resulta de la reducción de NO_3^- . En el capítulo 20 analizaremos con más detalle las reacciones de este tipo.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.10 Cómo determinar si puede ocurrir una reacción de oxidación-reducción

¿Una disolución acuosa de cloruro de hierro(II), oxidará al magnesio metálico? Si lo hace, escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan dos sustancias, una sal acuosa, FeCl_2 , y un metal, Mg, y se nos pregunta si reaccionan entre sí.

Estrategia: Si el Mg se encuentra arriba del Fe en la serie de actividad de la tabla 4.5, entonces ocurrirá una reacción. Si la reacción se lleva a cabo, el ion Fe^{2+} del FeCl_2 se reducirá a Fe, y el Mg elemental se oxidará a Mg^{2+} .

Resolución: Como en la tabla, el Mg se encuentra arriba del Fe, la reacción sí ocurrirá. Para escribir la fórmula de la sal que se produce en la reacción, debemos recordar las cargas de los iones comunes. El magnesio siempre está presente en compuestos como Mg^{2+} ; el ion cloruro es Cl^- . La sal de magnesio formada en la reacción es MgCl_2 , lo que implica que la ecuación molecular balanceada es



Tanto el FeCl_2 como el MgCl_2 son electrolitos fuertes solubles, y pueden escribirse en forma iónica. Entonces, el Cl^- es un ion espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es



La ecuación iónica neta muestra que el Mg se oxida, y que el Fe^{2+} se reduce en esta reacción.

Comprobación: Observe que la ecuación iónica neta está balanceada, tanto en carga como en masa.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes metales será oxidado por el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: Zn, Cu, Fe?

Respuestas: Zn y Fe.

4.5 CONCENTRACIÓN DE DISOLUCIONES

El comportamiento de las disoluciones con frecuencia depende de la naturaleza de los solutos y sus concentraciones. Los científicos utilizan el término **concentración** para designar la cantidad de soluto disuelta en una cantidad dada de disolvente o cantidad de disolución. El concepto de concentración es intuitivo: a mayor cantidad de soluto disuelto en una cierta cantidad de disolvente, más concentrada resultará la disolución. En química, frecuentemente necesitamos expresar la concentración de las disoluciones en forma cuantitativa.

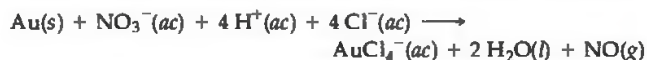
Un panorama detallado

EL AURA DEL ORO

El oro se ha conocido desde los tiempos más antiguos que registra la existencia de la humanidad. A través de la historia, la gente ha apreciado el oro, ha peleado por él y ha muerto por él.

Las propiedades físicas y químicas del oro lo han convertido en un metal especial. Primero, su intrínseca belleza y su escasez lo han hecho precioso. Segundo, el oro es blando y puede transformarse fácilmente en objetos artísticos, joyería y monedas (Figura 4.15 ▶). Tercero, el oro es uno de los metales menos activos, no se oxida con el aire y no reacciona con el agua. No es reactivo en disoluciones básicas ni en casi ninguna de las disoluciones ácidas. Como resultado, el oro puede encontrarse en la naturaleza como un elemento puro, más que combinado con oxígeno u otros elementos, lo que explica su temprano descubrimiento.

Muchos de los primeros estudios sobre las reacciones del oro surgieron de la práctica de la alquimia, en donde la gente intentó convertir metales baratos, como el plomo, en oro. Los alquimistas descubrieron que el oro podía disolverse en una mezcla 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados, conocida como agua regia ("agua real"). La acción del ácido nítrico sobre el oro es parecida a la que ejerce sobre el cobre (Ecuación 4.32), en la que el ion nitrato, en lugar del H^+ , oxida al metal a Au^{3+} . Los iones Cl^- interactúan con el Au^{3+} para formar iones muy estables $AuCl_4^-$. la ecuación iónica neta para la reacción del oro con agua regia es



Todo el oro que se ha extraído cabría fácilmente en un cubo de 19 m de lado, y tendría un peso de aproximadamente 1.1×10^6 kg (110,000 toneladas métricas). Más del 90% de esta cantidad se ha producido desde que comenzó la fiebre del oro en California en 1848. Cada año, la producción mundial de oro asciende a alrededor de 1.8×10^6 kg (1800 toneladas métricas).

En contraste, se producen anualmente más de 1.5×10^{10} kg (15 millones de toneladas métricas) de aluminio. El oro se utiliza principalmente en joyería (73%), monedas (10%) y electrónica (9%). Su uso en electrónica se debe a su excelente conductividad y a su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, el oro se utiliza para chapar (o electrodepositar) los contactos de interruptores eléctricos, relevadores y conexiones. Un teléfono típico de tonos contiene 33 contactos chapados con oro. El oro también se utiliza en computadoras y otros dispositivos microelectrónicos en los que se utilizan finos alambres de oro para unir componentes.

Debido a su resistencia a la corrosión de ácidos y otras sustancias que se encuentran en la saliva, el oro es un metal ideal para coronas y obturaciones dentales, lo que representa alrededor del 3% del consumo anual del elemento. El metal puro es demasiado blando para utilizarlo en odontología, por lo que se le combina con otros metales para formar aleaciones.

Ejercicio relacionado: 4.97.



◀ **Figura 4.15** Imagen del faraón Tutankamen (1346-1337 a.C.) hecha de oro y piedras preciosas. Esta pieza sumamente valorada proviene del sarcófago interior de la tumba de Tutankamen.

Estrategias en química

ANÁLISIS DE REACCIONES QUÍMICAS

En este capítulo le hemos presentado diversas reacciones químicas. Un problema importante que enfrentan los estudiantes al intentar dominar este tipo de material, es que logren "intuir" lo que ocurre cuando a las sustancias químicas se les permite reaccionar. De hecho, podría sorprenderse con la facilidad con que su profesor o su ayudante pueden predecir los resultados de una reacción química. Uno de los objetivos de este libro es ayudarle a volverse un experto en la predicción de resultados de reacciones. La clave para lograr esta "intuición química" es comprender cómo clasificar las reacciones.

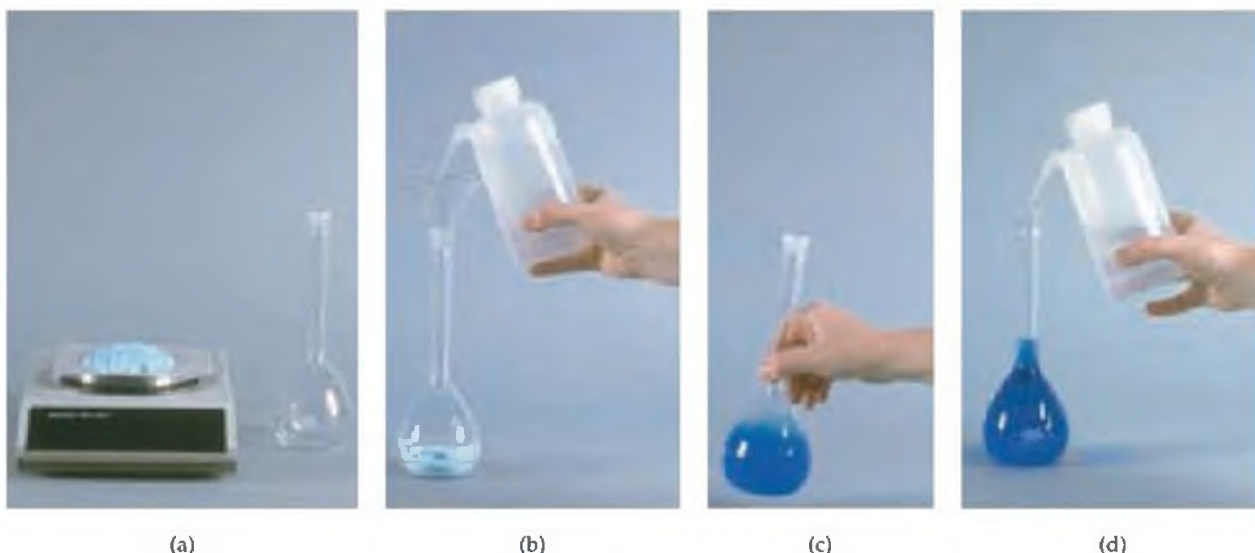
En química, intentar memorizar las diversas reacciones individuales es una tarea vana. Es más provechoso intentar reconocer los patrones, para determinar la categoría general de una reacción, como de metátesis o de oxidación-reducción. Por lo tanto, cuando se enfrente con el reto de predecir el resultado de una reacción química, hágase una serie de preguntas pertinentes, como serían las siguientes:

- ¿Cuáles son los reactivos de la reacción?
- ¿Son electrolitos o no electrolitos?
- ¿Son ácidos y bases?
- Si los reactivos son electrolitos, ¿la metátesis producirá un precipitado? ¿Agua? ¿Un gas?

- Si no hay metátesis, ¿los reactivos podrían experimentar una reacción de oxidación-reducción? Esto requiere que haya tanto un reactivo que se oxide, como uno que se reduzca.

Al hacerse preguntas como éstas, debe poder predecir lo que ocurrirá durante la reacción. Tal vez no siempre esté en lo correcto, pero si pone atención, estará cerca de la verdad. Conforme adquiera experiencia con las reacciones químicas, comenzará a buscar reactivos que no sean inmediatamente obvios, como el agua de la disolución o el oxígeno de la atmósfera.

Una de las mejores herramientas con la que contamos en química, es la experimentación. Si realiza un experimento en el que se mezclan dos disoluciones, puede hacer observaciones que le ayuden a comprender lo que sucede. Por ejemplo, si utiliza la información de la tabla 4.1 para predecir si se formará un precipitado, no es tan emocionante como realmente ver la formación del precipitado, como en la figura 4.4. Las observaciones cuidadosas en el laboratorio son una parte del curso que le facilitarán el dominio del material de las clases.



▲ **Figura 4.16** Procedimiento para preparar 0.250 L de una disolución de CuSO_4 1.00 M. (a) Pesar 0.250 mo (39.9 g) de CuSO_4 (peso formular = 159.6 uma), (b) Colocar el CuSO_4 (sólido) en un matraz volumétrico de 250 mL, y agregar una pequeña cantidad de agua. (c) Disolver el sólido moviendo suavemente el matraz. (d) Agregar más agua, hasta que la disolución alcance la marca de calibración grabada en el cuello del matraz. Agite el matraz tapado, para asegurar una mezcla completa.

Molaridad

La **molaridad** (símbolo M) expresa la concentración de una disolución como el número de moles de soluto en un litro de disolución (disoln):

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de la disolución en litros}} \quad [4.33]$$

Una disolución 1.00 molar (1.00 M) contiene 1.00 mol de soluto en cada litro de disolución. La figura 4.16 ▲ muestra la preparación de 250.0 mL de una disolución de CuSO_4 1.00 M, utilizando un matraz volumétrico que se calibra para que contenga exactamente 250.0 mL. Primero, se pesan 0.250 moles de CuSO_4 (39.9 g) y se colocan en el matraz volumétrico; se agrega agua para disolver la sal, y la disolución resultante se diluye a un volumen total de 250.0 mL. La molaridad de la disolución es $(0.250 \text{ mol de } \text{CuSO}_4)/(0.250 \text{ L disoln}) = 1.00 M$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál está más concentrada, una disolución de sacarosa $1.00 \times 10^{-2} M$ o una disolución de sacarosa $1.00 \times 10^{-4} M$?

■ EJERCICIO RESUELTO 4.11 | Cómo calcular la molaridad

Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 23.4 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) en suficiente agua, para formar 125 mL de disolución.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el número de gramos de soluto (23.4 g), su fórmula química (Na_2SO_4) y el volumen de la disolución (125 mL). Se nos pide que calculemos la molaridad de la disolución.

Estrategia: Podemos calcular la molaridad, utilizando la ecuación 4.33. Para hacerlo, debemos convertir el número de gramos de soluto a moles, y el volumen de la disolución de mililitros a litros.

Resolución: El número de moles de Na_2SO_4 se obtiene mediante su masa molar:

$$\text{Moles de } \text{Na}_2\text{SO}_4 = (23.4 \text{ g } \text{Na}_2\text{SO}_4) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g } \text{Na}_2\text{SO}_4} \right) = 0.165 \text{ mol } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Convertimos el volumen de la disolución a litros:

$$\text{Litros disoln} = (125 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) = 0.125 \text{ L}$$

Por lo tanto, la molaridad es

$$\text{Molaridad} = \frac{0.165 \text{ mol } \text{Na}_2\text{SO}_4}{0.125 \text{ L disoln}} = 1.32 \frac{\text{mol } \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{L disoln}} = 1.32 M$$

Comprobación: Como el numerador sólo es ligeramente más grande que el denominador, es razonable que la respuesta sea ligeramente mayor que 1 M. Las unidades (mol/L) son adecuadas para la molaridad, y tres cifras significativas son apropiadas para la respuesta, ya que cada uno de los datos iniciales tenían tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 5.00 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en suficiente agua, para formar exactamente 100 mL de disolución.

Respuesta: 0.278 M.

Cómo expresar la concentración de un electrolito

Cuando un compuesto iónico se disuelve, las concentraciones relativas de los iones que entran en la disolución, depende de la fórmula química del compuesto. Por ejemplo, una disolución de NaCl 1.0 M es 1.0 M en iones Na^+ y 1.0 M en iones Cl^- . De forma similar, una disolución de Na_2SO_4 1.0 M es 2.0 M en iones Na^+ y 1.0 M en iones SO_4^{2-} . Por lo tanto, la concentración de una disolución electrolítica puede especificarse en términos del compuesto utilizado para preparar la disolución (de Na_2SO_4 1.0 M) o en términos de los iones que contiene la disolución (2.0 M de Na^+ y 1.0 M de SO_4^{2-}).

EJERCICIO RESUELTO 4.12 | Cálculo de concentraciones molares de iones

¿Cuáles son las concentraciones molares de cada uno de los iones presentes en una disolución acuosa de nitrato de calcio 0.025 M?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona la concentración del compuesto iónico utilizado para preparar la disolución, y se nos pide determinar las concentraciones de los iones en la disolución.

Estrategia: Podemos utilizar los subíndices de la fórmula química del componente, para determinar las concentraciones relativas de los iones.

Resolución: El nitrato de calcio está formado por iones calcio (Ca^{2+}) y iones nitrato (NO_3^-), por lo que su fórmula química es $Ca(NO_3)_2$. Como en el compuesto hay dos iones NO_3^- por cada ion Ca^{2+} , cada mol de $Ca(NO_3)_2$ que se disuelve, se disocia en 1 mol de Ca^{2+} y 2 moles de NO_3^- . Por lo tanto, una disolución que es 0.025 M en $Ca(NO_3)_2$, es 0.025 M en Ca^{2+} y $2 \times 0.025 M = 0.050 M$ en NO_3^- :

$$\frac{\text{mol } NO_3^-}{L} = \left(\frac{0.025 \text{ mol } Ca(NO_3)_2}{L} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } NO_3^-}{1 \text{ mol } Ca(NO_3)_2} \right) = 0.050 M$$

Comprobación: La concentración de iones NO_3^- es el doble que la de los iones Ca^{2+} , como debe ser según el subíndice que se encuentra después del NO_3^- en la fórmula química $Ca(NO_3)_2$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la concentración molar de iones K^+ en una disolución 0.015 M de carbonato de potasio?

Respuesta: 0.030 M en K^+ .

Interconversión de molaridad, moles y volumen

La definición de molaridad (Ecuación 4.33) contiene tres cantidades, molaridad, moles de soluto y litros de disolución. Si conocemos dos de éstas, podemos calcular la tercera. Por ejemplo, si conocemos la molaridad de una disolución, podemos calcular el número de moles de soluto en un volumen dado. Por lo tanto, la molaridad es un factor de conversión entre el volumen de disolución y los moles de soluto. El cálculo del número de moles de HNO_3 en 2.0 L de una disolución de HNO_3 2.00 M ilustra la conversión de volumen a moles:

$$\begin{aligned} \text{Moles de } HNO_3 &= (2.0 \text{ L disoln}) \left(\frac{2.00 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 0.40 \text{ mol } HNO_3 \end{aligned}$$

Podemos utilizar el análisis dimensional en esta conversión, si expresamos la molaridad como moles/litro de disoln. Por lo tanto, para obtener moles, multiplicamos litros y molaridad: moles = litros $\times$ molaridad = litros $\times$ moles/litro.

Para ilustrar la conversión de moles a volumen, calculemos el volumen de una disolución de HNO_3 0.30 M, requerida para proporcionar 2.0 moles de HNO_3 :

$$\text{Litros de disoln} = (2.0 \text{ mol HNO}_3) \left(\frac{1 \text{ L disoln}}{0.30 \text{ mol HNO}_3} \right) = 6.7 \text{ L disoln}$$

En este caso, en la conversión debemos utilizar el recíproco de la molaridad: $\text{litros} = \text{moles} \times 1/M = \text{moles} \times \text{litros/moles}$.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.13 | Cómo utilizar la molaridad para calcular los gramos de soluto

¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 se requieren para preparar 0.350 L de Na_2SO_4 0.500 M?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el volumen de la disolución (0.350 L), su concentración (0.500 M), y la identidad del soluto Na_2SO_4 , y se nos pide calcular el número de gramos de soluto en la disolución.

Estrategia: Podemos utilizar la definición de molaridad (Ecuación 4.33) para determinar el número de moles de soluto, y después convertir moles a gramos, utilizando la masa molar del soluto.

$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{moles Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disoln}}$$

Resolución: Si calculamos los moles de Na_2SO_4 , utilizando la molaridad y el volumen de la disolución, tenemos

$$\begin{aligned} M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= \frac{\text{moles Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disoln}} \\ \text{moles de Na}_2\text{SO}_4 &= \text{litros de disoln} \times M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \\ &= (0.350 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.500 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 0.175 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Como cada mol de Na_2SO_4 pesa 142 g, el número requerido de gramos de Na_2SO_4 es

$$\text{gramos de Na}_2\text{SO}_4 = (0.175 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4) \left(\frac{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \right) = 24.9 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta, las unidades y el número de cifras significativas son adecuadas.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 hay en 15 mL de Na_2SO_4 0.50 M? (b) ¿Cuántos mililitros de la disolución de Na_2SO_4 0.50 M se necesitan para proporcionar 0.038 mol de esta sal?

Respuestas: (a) 1.1 g, (b) 76 mL.

Dilución

Las disoluciones que se utilizan rutinariamente en el laboratorio generalmente se compran o preparan de forma concentrada, y se conocen como *disoluciones en existencia* (o *stock*). Por ejemplo, el ácido clorhídrico se compra como una disolución 12 M (HCl concentrado). Las disoluciones de menor concentración pueden obtenerse agregando agua, un proceso llamado **dilución**.*

Veamos cómo preparar una disolución diluida a partir de una concentrada. Suponga que deseamos preparar 250.0 mL (es decir, 0.2500 L) de una disolución de CuSO_4 0.100 M, diluyendo una disolución en existencia que contiene CuSO_4 1.00 M. Cuando se agrega el disolvente para diluir una disolución, el número de moles de soluto permanece sin cambios.

Moles de soluto antes de la dilución = moles de soluto después de la dilución [4.34]

*Al diluir un ácido o una base concentrados, el ácido o la base deben agregarse al agua, y después diluirse más con agua adicional. Agregar agua directamente a un ácido o una base concentrados puede ocasionar salpicaduras, por el intenso calor que se genera.

Durante mucho tiempo se pensó que la deshidratación era un peligro potencial para la gente que realizaba actividades que requerían mucho esfuerzo durante largo tiempo. Por lo tanto, a los atletas se les animaba a beber grandes cantidades de agua mientras realizaban su actividad deportiva. La tendencia de hidratarse excesivamente se difundió a través de la sociedad; mucha gente lleva consigo botellas de agua a donde quiera que va, y obedientemente se mantiene bien hidratada.

Sin embargo, resultó que en ciertas circunstancias, beber demasiada agua representa un peligro mayor al que representa no beber suficiente. El consumo excesivo de agua puede ocasionar *hiponatremia*, una condición en la que la concentración del ion sodio en la sangre es demasiado baja. En la década pasada, al menos cuatro maratonistas murieron por un trauma relacionado con la hiponatremia, y docenas más enfermaron seriamente. Por ejemplo, en 2003, una maratonista llamada Hillary Bellamy, quien participaba por primera vez en el maratón Marine Corps, colapsó cerca de la milla 22 y murió al día siguiente. El médico que la atendió dijo que había muerto por una inflamación cerebral inducida por hiponatremia, como resultado de haber bebido demasiada agua, antes y durante la carrera.

El nivel normal de sodio en la sangre es de 135 a 145 mM (milimolar). Cuando ese nivel desciende a 125 mM, se siente confusión y mareo. Una concentración por debajo de los 120 mM puede resultar crítica. El bajo nivel de sodio en la sangre ocasiona que el tejido cerebral se inflame. Un maratonista o cualquier otro atleta que realiza alguna otra actividad puede presentar niveles peligrosamente bajos, cuando al sudar pierde sales y al mismo tiempo bebe en exceso agua libre de sales para compensar el agua perdida. Esta condición afecta más a las mujeres que a los hombres, debido a la composición de sus cuerpos y a patrones del metabolismo generalmente distintos. Ingerir bebidas deportivas, como Gatorade, la cual contiene algunos electrolitos, ayuda a evitar la hiponatremia (Figura 4.17 ▶).

Al contrario de la creencia popular, es menos probable que la deshidratación represente un peligro para la vida, en comparación con la sobrehidratación, aunque puede contribuir a una insolación cuando la temperatura es elevada. Los atletas frecuentemente pierden varias libras durante entrenamientos extremos, todo en forma de pérdida de agua, sin efectos adversos duraderos. Por ejemplo, cuando Amby Burfoot corrió el maratón de Boston en 1968, el peso de su cuerpo bajó de 138 a 129 libras durante la carrera. Él perdió el 6.5% del peso de su cuerpo, mientras ganaba la competencia de hombres de ese año. Las pérdidas de peso de esta magnitud son típicas en los maratonistas de élite, quienes producen enormes cantidades de calor y sudor, y no pueden darse el lujo de atrasarse para beber más.

Ejercicios relacionados: 4.63, 4.64.



▲ **Figura 4.17 Estaciones de agua.** Para ayudar a prevenir la sobrehidratación, en muchos maratonos se ha reducido el número de estaciones de agua como la que se muestra en la fotografía.

Puesto que conocemos tanto el volumen como la concentración de la disolución diluida, podemos calcular el número de moles de CuSO_4 que contiene.

$$\begin{aligned}\text{moles de CuSO}_4 \text{ en disoln diluida} &= (0.2500 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.100 \text{ mol CuSO}_4}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 0.0250 \text{ mol CuSO}_4\end{aligned}$$

Ahora podemos calcular el volumen de la disolución concentrada, necesario para proporcionar 0.0250 moles de CuSO_4 :

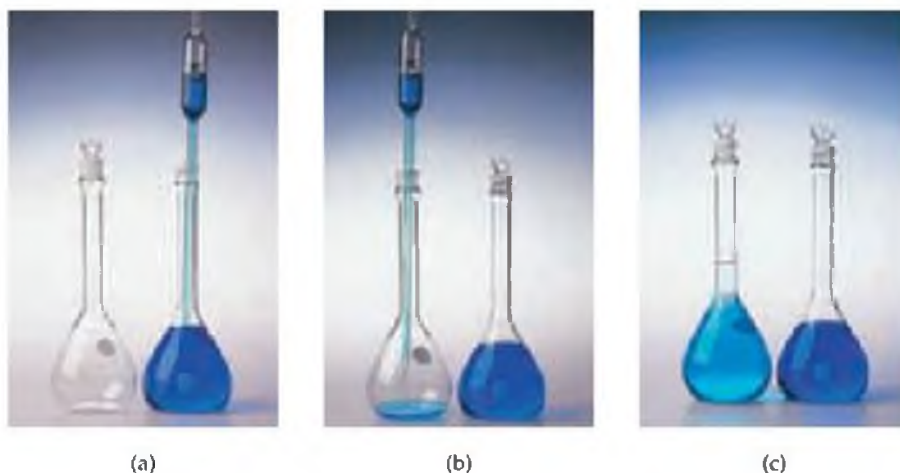
$$\text{Litros de disoln concentrada} = (0.0250 \text{ mol CuSO}_4) \left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1.00 \text{ mol CuSO}_4} \right) = 0.0250 \text{ L}$$

Entonces, la dilución se prepara extrayendo 0.0250 L (es decir, 25.0 mL) de la disolución 1.00 M utilizando una pipeta, los colocamos en un matraz volumétrico de 250 mL, y luego los diluimos hasta el volumen final de 250.0 mL, como muestra la figura 4.18 ♥. Observe que la disolución diluida tiene un color menos intenso que la concentrada.

En situaciones de laboratorio, los cálculos de este tipo generalmente se hacen rápidamente a través de una ecuación sencilla que puede derivar, si recuerda que el número de moles de soluto es el mismo tanto en la disolución concentrada como en la diluida, y que los moles = molaridad $\times$ litros:

$$\begin{aligned}\text{moles de soluto en la disoln conc} &= \text{moles de soluto en la disoln dil} \\ M_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} &= M_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}}\end{aligned}\quad [4.35]$$

► **Figura 4.18 Procedimiento para preparar 250 mL de CuSO_4 0.100 M, mediante la dilución de CuSO_4 1.00 M.** (a) Extraiga 25.0 mL de la disolución 1.00 M con una pipeta. (b) Colóquelos en un matraz volumétrico de 250 mL. (c) Agregue agua para diluir la disolución, hasta un volumen total de 250 mL.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo cambia la molaridad de una disolución de KBr 0.50 M, cuando se le agrega agua hasta duplicar su volumen?

La molaridad de la disolución en existencia más concentrada (M_{conc}) siempre es mayor que la molaridad de la disolución diluida (M_{dil}). Debido a que el volumen de la disolución se incrementa durante la dilución, V_{dil} siempre es mayor que V_{conc} . Aunque la ecuación 4.35 se deriva en términos de litros, podemos utilizar cualquier unidad de volumen, siempre y cuando utilicemos la misma en ambos lados de la ecuación. Por ejemplo, en el cálculo que hicimos para la disolución de CuSO_4 , tenemos

$$(1.00 \text{ M})(V_{\text{conc}}) = (0.100 \text{ M})(250. \text{ mL})$$

Al resolver para V_{conc} , resulta que $V_{\text{conc}} = 25.0 \text{ mL}$, como antes.

■ EJERCICIO RESUELTO 4.14 | Preparación de una disolución por dilución

¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 3.0 M se necesitan para preparar 450 mL de H_2SO_4 0.10 M?

SOLUCIÓN

Análisis: Necesitamos diluir una disolución concentrada. Se nos dio la molaridad de una disolución más concentrada (3.0 M), y el volumen y molaridad de una más diluida que contiene el mismo soluto (450 mL de disolución 0.10 M). Debemos calcular el volumen de la disolución concentrada, necesario para preparar la disolución diluida.

Estrategia: Podemos calcular el número de moles de soluto, H_2SO_4 , en la disolución diluida, y después calcular el volumen de la disolución concentrada, necesario para proporcionar esta cantidad de soluto. Como alternativa, podemos aplicar directamente la ecuación 4.35. Comparemos los dos métodos.

Resolución: Calcular los moles de H_2SO_4 en la disolución diluida:

$$\begin{aligned} \text{moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en la disolución diluida} &= (0.450 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.10 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 0.045 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Calcular el volumen de la disolución concentrada que contiene 0.045 mol de H_2SO_4 :

$$\text{L de disoln conc} = (0.045 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4) \left(\frac{1 \text{ L disoln}}{3.0 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \right) = 0.015 \text{ L disoln}$$

Al convertir litros a mililitros, obtenemos 15 mL.

Si aplicamos la ecuación 4.35, obtenemos el mismo resultado:

$$(3.0 \text{ M})(V_{\text{conc}}) = (0.10 \text{ M})(450 \text{ mL})$$

$$(V_{\text{conc}}) = \frac{(0.10 \text{ M})(450 \text{ mL})}{3.0 \text{ M}} = 15 \text{ mL}$$

De cualquier manera, vemos que si comenzamos con 15 mL de H_2SO_4 3.0 M y lo diluimos a un volumen total de 450 mL, obtendremos la disolución 0.10 M deseada.

Comprobación: El volumen calculado parece razonable, ya que un pequeño volumen de disolución concentrada se utiliza para preparar un gran volumen de disolución diluida.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

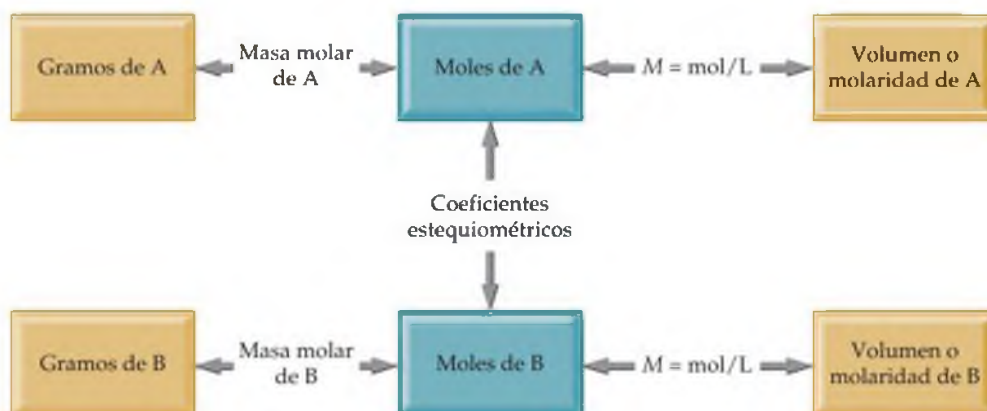
(a) ¿Qué volumen de una disolución de nitrato de plomo(II) 2.50 M contiene 0.0500 mol de Pb^{2+} ? (b) ¿Cuántos mililitros de una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5.0 M deben diluirse para preparar 250 mL de una disolución 0.10 M? (c) Si diluimos 10.0 mL de una disolución en existencia de NaOH 10.0 M para formar 250 mL, ¿cuál es la concentración de la disolución stock resultante?

Respuestas: (a) 0.0200 L = 20.0 mL, (b) 5.0 mL, (c) 0.40 M.

4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE DISOLUCIONES Y ANÁLISIS QUÍMICO

Imagine que tiene que determinar las concentraciones de varios iones en una muestra de agua de un lago. Aunque se han desarrollado muchos métodos instrumentales para tales análisis, las reacciones químicas como las que explicamos en este capítulo seguirán utilizándose. En el capítulo 3 aprendimos que si conoce la ecuación química y la cantidad de un reactivo consumido en la reacción, se pueden calcular las cantidades de otros reactivos y productos. En esta sección explicaremos brevemente tales análisis de disoluciones.

Recuerde que los coeficientes de una ecuación balanceada nos indican el número relativo de moles de reactivos y productos. (Sección 3.6) Para utilizar esta información, debemos convertir en moles las cantidades de las sustancias involucradas en una reacción. Cuando manejamos gramos de sustancias, como lo hicimos en el capítulo 3, utilizamos la masa molar para realizar esta conversión. Sin embargo, cuando trabajamos con disoluciones de molaridad conocida, utilizamos la molaridad y el volumen para determinar el número de moles (moles de soluto = $M \times L$). La figura 4.19 resume este método para utilizar estequiometría.



▲ **Figura 4.19 Procedimiento para resolver problemas.** Resumen del procedimiento utilizado para resolver problemas de estequiometría que involucran unidades de masa medidas en el laboratorio, concentración de disoluciones (molaridad) o volumen.

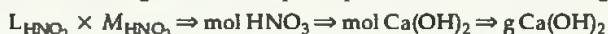
EJERCICIO RESUELTO 4.15 | Cómo utilizar las relaciones de masa en una reacción de neutralización

¿Cuántos gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se necesitan para neutralizar 25.0 mL de HNO_3 0.100 M?

SOLUCIÓN

Análisis: Los reactivos son un ácido, HNO_3 , y una base, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El volumen y la molaridad del HNO_3 son conocidos, y se nos pregunta cuántos gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se necesitan para neutralizar esta cantidad de HNO_3 .

Estrategia: Podemos utilizar la molaridad y el volumen de la disolución de HNO_3 para calcular el número de moles de HNO_3 . Después utilizamos la ecuación balanceada para relacionar los moles de HNO_3 con los moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por último, podemos convertir moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a gramos. Estos pasos pueden resumirse de la siguiente forma:



Resolución: El producto de la concentración molar de una disolución y su volumen en litros dan el número de moles de soluto:

$$\begin{aligned} \text{moles de HNO}_3 &= L_{\text{HNO}_3} \times M_{\text{HNO}_3} = (0.0250 \text{ L}) \left(0.100 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{L}} \right) \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol HNO}_3 \end{aligned}$$

Debido a que ésta es una reacción de neutralización ácido-base, el HNO_3 y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaccionan para formar H_2O y la sal que contiene Ca^{2+} y NO_3^- :



Entonces, 2 mol $\text{HNO}_3 = 1$ mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \text{gramos de Ca}(\text{OH})_2 &= (2.50 \times 10^{-3} \text{ mol HNO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol HNO}_3} \right) \left(\frac{74.1 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2} \right) \\ &= 0.0926 \text{ g Ca}(\text{OH})_2 \end{aligned}$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta es razonable. Un pequeño volumen de una ácido diluido requerirá sólo una pequeña cantidad de base para neutralizarlo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuántos gramos de NaOH se requieren para neutralizar 20.0 mL de una disolución de H_2SO_4 0.150 M? (b) ¿Cuántos litros de $\text{HCl}(\text{ac})$ 0.500 M se necesitan para reaccionar completamente con 0.100 moles de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$, con la formación de un precipitado de $\text{PbCl}_2(\text{s})$?

Respuestas: (a) 0.240 g, (b) 0.400 L.

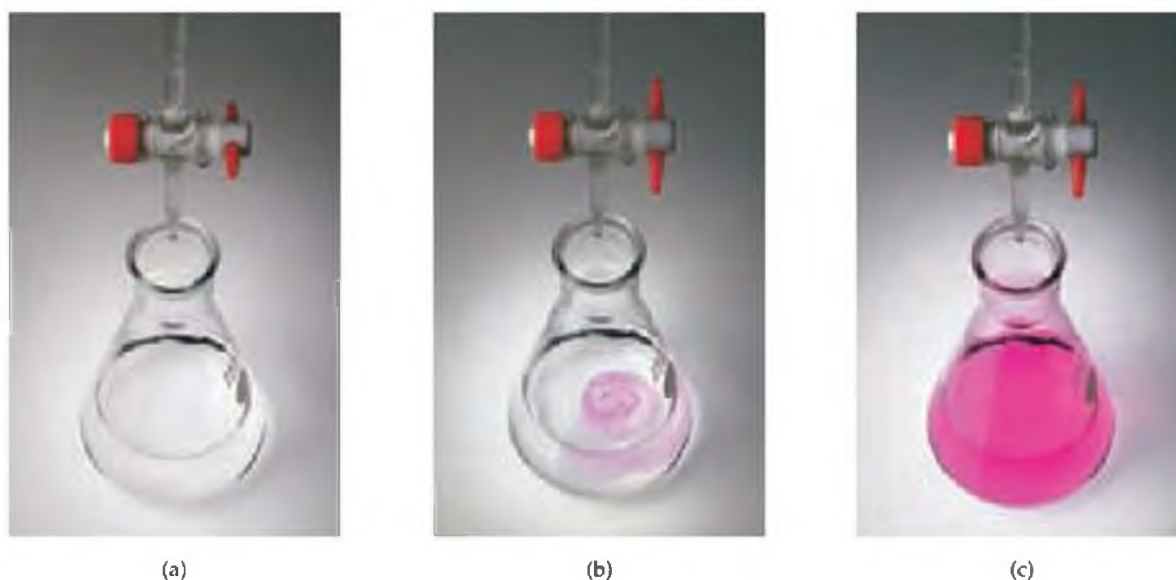
Titulaciones

Para determinar la concentración de un soluto dado en una disolución, los químicos frecuentemente realizan una **titulación**, la cual involucra la combinación de una muestra de la disolución con una disolución reactiva de concentración conocida, llamada **disolución estándar**. Las titulaciones pueden realizarse mediante reacciones ácido-base, de precipitación o de oxidación-reducción. Suponga que tenemos una disolución de HCl de concentración desconocida, y una disolución de NaOH que sabemos es 0.100 M. Para determinar la concentración de la disolución de HCl , tomamos un volumen específico de esa disolución, digamos 20.00 mL. Después lentamente agregamos la disolución estándar de NaOH hasta que se complete la reacción de neutralización entre el HCl y el NaOH . El punto en que reaccionan cantidades estequiométricamente equivalentes, se le conoce como **punto de equivalencia** de la titulación.

PIÉNSELO UN POCO

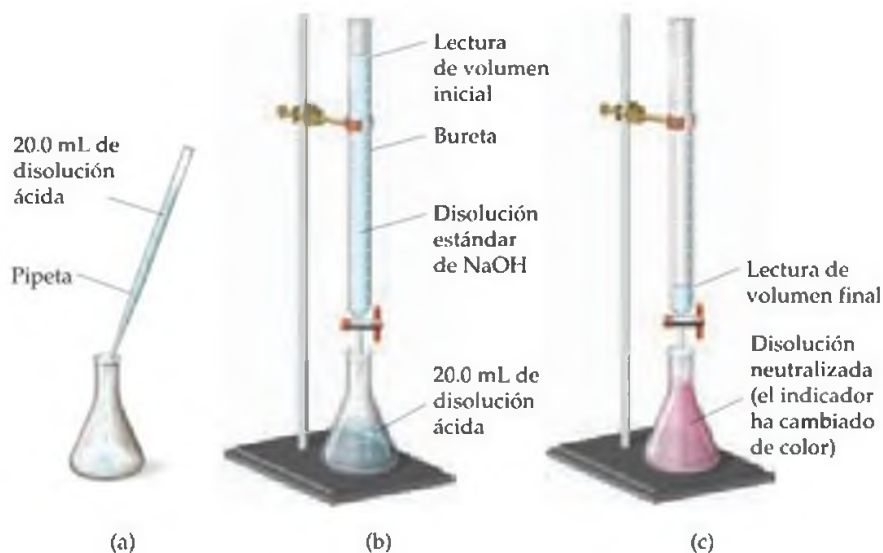
25.00 mL de una disolución de HBr 0.100 M se titulan con una disolución de NaOH 0.200 M. ¿Cuántos mL de la disolución de NaOH se requieren para alcanzar el punto de equivalencia?

Para titular una disolución desconocida con una disolución estándar, debe haber alguna forma de determinar cuándo se ha llegado al punto de equivalencia de



▲ **Figura 4.20** Cambio en la apariencia de una disolución que contiene el indicador fenolftaleína conforme se le agrega una base. (a) Antes del punto final, la disolución es incolora. (b) Al aproximarse al punto final, en donde se agrega la base se forma un color rosa pálido. (c) En el punto final, este color rosa pálido se extiende a través de la disolución después de mezclarla. Al agregar más base, la intensidad del color rosa aumenta.

la titulación. En las titulaciones ácido-base, se utilizan compuestos orgánicos de elevado peso molecular conocidos como **indicadores ácido-base** para este propósito, los cuales cambian de color dependiendo del carácter ácido o básico de la disolución. Por ejemplo, el indicador conocido como fenolftaleína es incoloro en disoluciones ácidas, pero es rosa en disoluciones básicas. Si agregamos fenolftaleína a una disolución ácida desconocida, la disolución permanecerá incolora, como muestra la figura 4.20(a)▲. Después podemos agregar una base estándar con una bureta, hasta que la disolución apenas se torne de color rosa, como vemos en la figura 4.20(b). Este cambio de color indica que el ácido ha sido neutralizado, y que la gota de base que ocasionó que la disolución adquiriera color no encontró ácido con el cual reaccionar. La disolución entonces se vuelve básica, y el indicador la torna rosa. El cambio de color señala el *punto final* de la titulación, que por lo general coincide con mucha exactitud con el punto de equivalencia. Se debe tener cuidado de elegir indicadores cuyo punto final coincida con el punto de equivalencia de la titulación. En el capítulo 17 consideraremos esta cuestión. El procedimiento de titulación se resume en la figura 4.21▼.



◀ **Figura 4.21** Procedimiento de titulación de un ácido con una disolución estándar de NaOH.

(a) Una cantidad conocida de ácido se vierte en un matraz Erlenmeyer. (b) Se agrega un indicador ácido-base, y con una bureta se añade la disolución estándar de NaOH. (c) El punto de equivalencia se hace evidente por el cambio de color del indicador.

EJERCICIO RESUELTO 4.16 | Cómo determinar la cantidad de soluto a través de la titulación

La cantidad de Cl^- en el suministro de agua municipal se determinó titulando una muestra con Ag^+ . La reacción que ocurre durante la titulación es



El punto final de este tipo de titulación se hace evidente por un cambio en el color de un tipo especial de indicador. (a) ¿Cuántos gramos del ion cloruro hay en una muestra de agua, si se necesitan 20.2 mL de Ag^+ 0.100 M para reaccionar con todo el cloruro de la muestra? (b) Si la muestra tiene una masa de 10.0 g, ¿qué porcentaje de Cl^- contiene?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el volumen (20.2 mL) y la molaridad (0.100 M) de una disolución de Ag^+ , y la ecuación química para la reacción de este ion con Cl^- . Primero se nos pide que calculemos el número de gramos de Cl^- en la muestra, y segundo que calculemos el porcentaje en masa del Cl^- en la muestra.

(a) Estrategia: Comenzamos utilizando el volumen y la molaridad de Ag^+ para calcular el número de moles de Ag^+ utilizados en la titulación. Después podemos utilizar la ecuación balanceada para determinar los moles de Cl^- en la muestra, y de ahí los gramos de Cl^- .

Resolución:

$$\begin{aligned}\text{moles de Ag}^+ &= (20.2 \text{ mL disoln}) \left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}} \right) \left(0.100 \frac{\text{mol Ag}^+}{\text{L disoln}} \right) \\ &= 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+\end{aligned}$$

A partir de la ecuación balanceada vemos que $1 \text{ mol Ag}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ mol Cl}^-$. Utilizando esta información y la masa molar de Cl, tenemos

$$\begin{aligned}\text{gramos de Cl}^- &= (2.02 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}^+) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \right) \left(\frac{35.5 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-} \right) \\ &= 7.17 \times 10^{-2} \text{ g Cl}^-\end{aligned}$$

(b) Estrategia: Para calcular el porcentaje de Cl^- en la muestra, comparamos el número de gramos de Cl^- en la muestra, $7.17 \times 10^{-2} \text{ g}$, con la masa original de la muestra, 10.0 g.

$$\text{Resolución: Porcentaje de Cl}^- = \frac{7.17 \times 10^{-2} \text{ g}}{10.0 \text{ g}} \times 100\% = 0.717\% \text{ Cl}^-$$

Comentario: El ion cloruro es uno de los iones más comunes en agua potable y en agua residual. El agua del océano contiene 1.92% de Cl^- . Si el agua que contiene Cl^- tiene o no un sabor salado depende de la presencia de otros iones. Si los únicos iones presentes son Na^+ , podría detectarse un sabor salado con una concentración de Cl^- tan pequeña como 0.03%.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de una mena de hierro se disuelve en ácido, y el hierro se convierte en Fe^{2+} . Después la muestra se titula con 47.20 mL de una disolución de MnO_4^- 0.02240 M. La reacción de oxidación-reducción que ocurre durante la titulación es la siguiente:



(a) ¿Cuántos moles de MnO_4^- se agregaron a la disolución? (b) ¿Cuántos moles de Fe^{2+} había en la muestra? (c) ¿Cuántos gramos de hierro había en la muestra? (d) Si la muestra tenía una masa de 0.8890 g, ¿cuál es el porcentaje de hierro en la muestra?

Respuestas: (a) 1.057×10^{-3} moles de MnO_4^- , (b) 5.286×10^{-3} moles de Fe^{2+} , (c) 0.2952 g, (d) 33.21%.

EJERCICIO RESUELTO 4.17 | Cómo determinar la concentración de una disolución a través de una titulación ácido-base

Un método comercial utilizado para pelar papas es sumergirlas en una disolución de NaOH durante un tiempo corto, sacarlas del NaOH y después rociarlas a presión para eliminar la cáscara. La concentración del NaOH generalmente se encuentra en el intervalo de 3 a 6 M. El NaOH se analiza periódicamente. Uno de estos análisis se requirieron 45.7 mL de H_2SO_4 0.500 M para neutralizar una muestra de 20.0 mL de la disolución de NaOH. ¿Cuál es la concentración de la disolución de NaOH?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionó el volumen (45.7 mL) y la molaridad (0.500 M) de una disolución de H_2SO_4 que reacciona completamente con una muestra de 20.0 mL de NaOH. Nos piden que calculemos la molaridad de la disolución de NaOH.

Estrategia: Podemos utilizar el volumen y la molaridad del H_2SO_4 para calcular el número de moles de esta sustancia. Después podemos utilizar esta cantidad y la ecuación balanceada para la reacción, para calcular el número de moles de NaOH. Por último, utilizamos los moles de NaOH y el volumen de esta disolución para calcular la molaridad.

Resolución: El número de moles de H_2SO_4 está dado por el producto del volumen y la molaridad de esta disolución:

$$\begin{aligned}\text{moles de } \text{H}_2\text{SO}_4 &= (45.7 \text{ mL disoln}) \left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}} \right) \left(0.500 \frac{\text{mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{L disoln}} \right) \\ &= 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4\end{aligned}$$

Los ácidos reaccionan con los hidróxidos metálicos para formar agua y una sal. Por lo tanto, la ecuación balanceada para la reacción de neutralización es



De acuerdo con la ecuación balanceada, 1 mol $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ mol NaOH}$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\text{moles de NaOH} &= (2.28 \times 10^{-2} \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4) \left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}\end{aligned}$$

Si conocemos el número de moles de NaOH presente en 20.0 mL de disolución, podemos calcular la molaridad de esta disolución:

$$\begin{aligned}\text{Molaridad de NaOH} &= \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = \left(\frac{4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}}{20.0 \text{ mL disoln}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL disoln}}{1 \text{ L disoln}} \right) \\ &= 2.28 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = 2.28 \text{ M}\end{aligned}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la molaridad de una disolución de NaOH, si se necesitan 48.0 mL de ésta para neutralizar 35.0 mL de H_2SO_4 0.144 M?

Respuesta: 0.210 M.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Nota: los ejercicios integradores requieren habilidades de capítulos anteriores, así como las de este capítulo.

Una muestra de 70.5 mg de fosfato de potasio se agrega a 15.0 mL de nitrato de plata 0.050 M, lo que da como resultado la formación de un precipitado. (a) Escriba la ecuación molecular de la reacción. (b) ¿Cuál es el reactivo limitante de la reacción? (c) Calcule el rendimiento teórico, en gramos, del precipitado que se forma.

SOLUCIÓN

(a) El fosfato de potasio y el nitrato de plata son compuestos iónicos. El fosfato de potasio contiene iones K^+ y PO_4^{3-} , por lo que su fórmula química es K_3PO_4 . El nitrato de plata contiene iones Ag^+ y NO_3^- , por lo que su fórmula química es AgNO_3 . Como ambos reactivos son electrolitos fuertes, la disolución contiene iones K^+ , PO_4^{3-} , Ag^+ y NO_3^- , antes de que tenga lugar la reacción. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, los iones Ag^+ y PO_4^{3-} forman un compuesto insoluble, por lo que el Ag_3PO_4 precipitará de la disolución. En contraste, el K^+ y el NO_3^- permanecerán en disolución, ya que el KNO_3 es soluble en agua. Por lo tanto, la ecuación molecular balanceada para la reacción es



(b) Para determinar el reactivo limitante, debemos examinar el número de moles de cada reactivo.  (Sección 3.7) El número de moles del K_3PO_4 se calcula a partir de la masa de la muestra, utilizando la masa molar como factor de conversión.  (Sección 3.4) La masa

molar del K_3PO_4 es $3(39.1) + 31.0 + 4(16.0) = 212.3 \text{ g/mol}$. Al convertir miligramos a gramos y después a moles, tenemos

$$(70.5 \text{ mg } \text{K}_3\text{PO}_4) \left(\frac{10^{-3} \text{ g } \text{K}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mg } \text{K}_3\text{PO}_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{K}_3\text{PO}_4}{212.3 \text{ g } \text{K}_3\text{PO}_4} \right) = 3.32 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{K}_3\text{PO}_4$$

Determinamos el número de moles de AgNO_3 a partir del volumen y la molaridad de la disolución. [\(Sección 4.5\)](#) Al convertir mililitros a litros y después a moles, tenemos

$$(15.0 \text{ mL}) \left(\frac{10^{-3} \text{ L}}{1 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0.050 \text{ mol } \text{AgNO}_3}{\text{L}} \right) = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{AgNO}_3$$

Si comparamos las cantidades de los dos reactivos, encontramos que hay $(7.5 \times 10^{-4}) / (3.32 \times 10^{-4}) = 2.3$ veces más moles de AgNO_3 que moles de K_3PO_4 . Sin embargo, de acuerdo con la ecuación balanceada, 1 mol de K_3PO_4 requiere 3 moles de AgNO_3 . Por lo tanto, no hay suficiente AgNO_3 para consumir el K_3PO_4 , y el AgNO_3 es el reactivo limitante.

(c) El precipitado es Ag_3PO_4 , cuya masa molar es $3(107.9) + 31.0 + 4(16.0) = 418.7 \text{ g/mol}$. Para calcular el número de gramos de Ag_3PO_4 que podría producirse en esta reacción (el rendimiento teórico), utilizamos el número de moles del reactivo limitante, convertimos los moles de $\text{AgNO}_3 \Rightarrow \text{mol } \text{Ag}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \text{g } \text{Ag}_3\text{PO}_4$. Utilizamos los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir moles de AgNO_3 en moles de Ag_3PO_4 , y utilizamos la masa molar de Ag_3PO_4 para convertir en gramos el número de moles de esta sustancia.

$$(7.5 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{AgNO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{Ag}_3\text{PO}_4}{3 \text{ mol } \text{AgNO}_3} \right) \left(\frac{418.7 \text{ g } \text{Ag}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol } \text{Ag}_3\text{PO}_4} \right) = 0.10 \text{ g } \text{Ag}_3\text{PO}_4$$

La respuesta sólo tiene dos cifras significativas, porque la cantidad de AgNO_3 está dada con sólo dos cifras significativas.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 4.1 Las disoluciones en las que el agua es el medio disolvente, se conocen como **disoluciones acuosas**. El componente de la disolución que se encuentra en mayor cantidad es el **disolvente**. Los otros componentes son los **solutos**.

Cualquier sustancia cuya disolución acuosa contenga iones, se conoce como **electrolito**. Cualquier sustancia que forme una disolución que no contenga iones, se conoce como **no electrolito**. Los electrolitos que están presentes en disolución completamente en forma de iones son **electrolitos fuertes**, mientras que aquellos que están parcialmente en forma de iones y parcialmente como moléculas son **electrolitos débiles**. Los compuestos iónicos se disocian en iones cuando se disuelven, y son electrolitos fuertes. La solubilidad de las sustancias iónicas es posible que se efectúe por medio del proceso de **solvatación**, la interacción de los iones con moléculas disolventes polares. La mayoría de los compuestos moleculares son no electrolitos, aunque algunos son electrolitos débiles, y unos cuantos son electrolitos fuertes. Cuando se representa la ionización de un electrolito débil en disolución, se utilizan flechas en ambas direcciones, las cuales indican que las reacciones directa e inversa pueden lograr un balance químico, conocido como **equilibrio químico**.

Sección 4.2 Las reacciones de precipitación son aquellas en las que se forma un producto insoluble, llamado **precipitado**. Las reglas de solubilidad son útiles para determinar si un compuesto iónico será o no soluble en agua. (La **solubilidad** de una sustancia es la cantidad que se disuelve en una cantidad dada de disolvente). Las reacciones como las de precipitación, en las que los cationes y los aniones parecen intercambiar compañeros, se conocen como **reacciones de intercambio**, o **reacciones de metátesis**.

Las ecuaciones químicas se escriben para mostrar si las sustancias disueltas están presentes en la disolución predominantemente como iones o como moléculas. Cuando se utilizan las fórmulas químicas completas de todos los reactivos y productos, la ecuación se conoce como **ecuación molecular**. Una **ecuación iónica completa** muestra a todos los electrolitos fuertes disueltos en forma de sus iones componentes. En una **ecuación iónica neta**, se omiten aquellos iones que pasan por la reacción sin cambios (**iones espectadores**).

Sección 4.3 Los ácidos y las bases son electrolitos importantes. Los ácidos son donadores de protones; incrementan la concentración de $\text{H}^+(\text{aq})$ de las disoluciones acuosas a las que son agregados. Las bases son aceptores de protones; in-

crementan la concentración de $\text{OH}^-(ac)$ de las disoluciones acuosas. Aquellos ácidos y bases que son electrolitos fuertes se conocen como **ácidos fuertes** y **bases fuertes**, respectivamente. Aquellos que son electrolitos débiles son **ácidos débiles** y **bases débiles**. Cuando se mezclan disoluciones de ácidos y bases, ocurre una **reacción de neutralización**. La reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal. También pueden formarse gases como resultado de reacciones ácido-base. La reacción de un sulfuro con un ácido forma $\text{H}_2\text{S}(g)$; la reacción entre un carbonato y un ácido forma $\text{CO}_2(g)$.

Sección 4.4 La oxidación es la pérdida de electrones que experimenta una sustancia, mientras que la **reducción** es la ganancia de electrones de una sustancia. Los **números de oxidación** dan seguimiento a los electrones durante las reacciones químicas, y son asignados a los átomos por medio de reglas específicas. La oxidación de un elemento da como resultado un incremento en su número de oxidación, mientras que la reducción se ve acompañada por una disminución en el número de oxidación. La oxidación siempre es acompañada por la reducción, lo que da lugar a **reacciones de oxidación-reducción** o redox.

Muchos metales son oxidados por O_2 , ácidos y sales. Las reacciones redox entre metales y ácidos, y entre metales y sales se conocen como **reacciones de desplazamiento**. Los productos de estas reacciones de desplazamiento siempre son un elemento (H_2 o un metal) y una sal. La comparación de tales reacciones nos permite clasificar a los metales de acuerdo con su facilidad de oxidación. A la lista de metales clasificada en orden decreciente de su facilidad de oxidación se le

conoce como **serie de actividad**. Cualquier metal de la lista puede ser oxidado por los iones de los metales (o por H^+) que se encuentran por debajo de él en la serie de actividad.

Sección 4.5 La composición de una disolución expresa las cantidades relativas de disolvente y solutos que contiene. Una de las formas comunes de expresar la **concentración** de un soluto en una disolución es en términos de la molaridad. La **molaridad** de una disolución es el número de moles de soluto por litro de disolución. La molaridad permite interconvertir el volumen de una disolución y el número de moles de soluto. Las disoluciones de molaridad conocida pueden prepararse pesando el soluto y diluyéndolo hasta un volumen conocido, o mediante la **dilución** de una disolución más concentrada de concentración conocida (una disolución en existencia). Al agregar disolvente a la disolución (el proceso de dilución) se disminuye la concentración del soluto sin modificar el número de moles del soluto en la disolución ($M_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}}$).

Sección 4.6 En el proceso conocido como **titulación**, combinamos una disolución de concentración conocida (una **disolución estándar**) con una disolución de concentración desconocida, para determinar la concentración desconocida o la cantidad de soluto en la muestra desconocida. El punto en la titulación en la que reaccionan cantidades estequiométricamente equivalentes de reactivos, se conoce como **punto de equivalencia**. Se puede utilizar un **indicador** para mostrar el punto final de la titulación, el que está muy cercano al punto de equivalencia.

HABILIDADES CLAVE

- Reconocer compuestos como ácidos o bases, y electrolitos fuertes y débiles o no electrolitos.
- Reconocer reacciones como ácido-base, precipitación, metatésis o redox.
- Calcular moles o gramos de sustancias en una disolución, por medio de la molaridad.
- Comprender cómo llevar a cabo una dilución para preparar una disolución con la concentración deseada.
- Comprender cómo realizar e interpretar los resultados de una titulación.

ECUACIONES CLAVE

$$\bullet \text{ Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de la disolución en litros}} \quad [4.33]$$

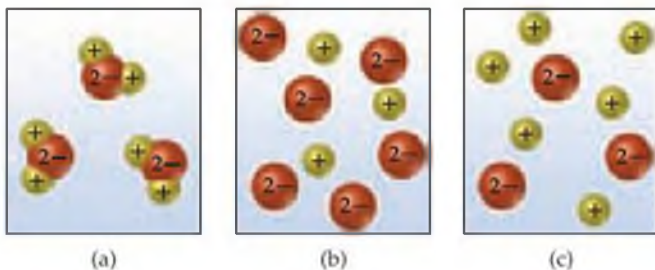
$$\bullet M_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}} \quad [4.35]$$

La molaridad es la unidad de concentración más común en química

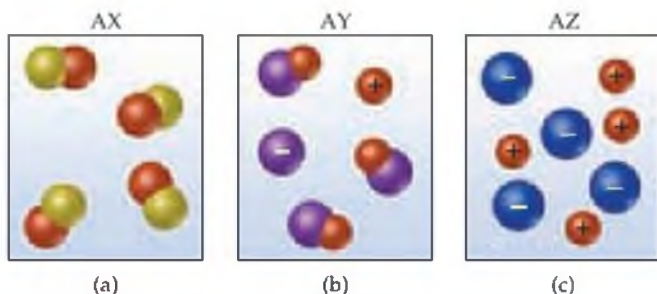
Cuando se agrega un disolvente a una disolución concentrada para preparar una disolución diluida, podemos calcular las molaridades y los volúmenes de ambas disoluciones, concentrada y diluida, si tres de las cantidades son conocidas

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 4.1 ¿Cuál de las siguientes representaciones esquemáticas describe mejor una disolución de Li_2SO_4 en agua (por simplicidad, las moléculas de agua no se muestran)? [Sección 4.1]



- 4.2 El metanol, CH_3OH , y el cloruro de hidrógeno, HCl , son sustancias moleculares; mientras que una disolución acuosa de metanol no conduce una corriente eléctrica, una disolución de HCl sí lo hace. Explique esta diferencia. [Sección 4.1].
- 4.3 Las disoluciones acuosas de tres sustancias diferentes, AX, AY y AZ, están representadas por los tres diagramas que aparecen a continuación. Identifique cada sustancia como electrolito fuerte, electrolito débil, o no electrolito. [Sección 4.1]



- 4.4 Una disolución de ácido acético, CH_3COOH , 0.1 M provoca que se encienda la bombilla del aparato en la figura 4.2 casi con la misma intensidad que una disolución de HBr 0.001 M. ¿Cómo comprobaría este hecho? [Sección 4.1]
- 4.5 Se le muestran tres sólidos blancos, A, B y C, que son glucosa (una sustancia del azúcar), NaOH y AgBr . El sólido A se disuelve en agua para formar una disolución conductora, B no es soluble en agua y C se disuelve en agua para formar una disolución no conductora. Identifique quién es A, B y C. [Sección 4.2]
- 4.6 Hemos visto que los iones en disoluciones acuosas se estabilizan por las atracciones entre los iones y las moléculas de agua. Entonces, ¿por qué algunos pares de iones en una disolución forman precipitados? [Sección 4.2]
- 4.7Cuál de los siguientes iones siempre será un ion espectador en una reacción de precipitación? (a) Cl^- , (b) NO_3^- , (c) NH_4^+ , (d) S^{2-} , (e) SO_4^{2-} . Explique brevemente su respuesta. [Sección 4.2]
- 4.8 Si han despegado las etiquetas de dos botellas, una contiene $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y la otra $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Si tiene una botella con H_2SO_4 diluido, ¿cómo podría utilizarlo para analizar una porción de cada disolución e identificar cuál disolución es cuál? [Sección 4.2]
- 4.9 Explique cómo una reacción redox involucra a los electrones de la misma forma en la que una reacción ácido-base involucra a los protones. [Secciones 4.3 y 4.4]
- 4.10 Si desea duplicar la concentración de una disolución, ¿cómo lo puede hacer? [Sección 4.5]

EJERCICIOS

Electrolitos

- 4.11 Cuando le preguntaron a un estudiante el motivo por el cual las disoluciones electrolíticas conducen electricidad, el estudiante respondió que se debía al movimiento de los electrones a través de la disolución. ¿Es correcta la respuesta del estudiante? si no, ¿cuál es la respuesta correcta?
- 4.12 Cuando se disuelve metanol, CH_3OH , en agua, da como resultado una disolución no conductora. Cuando el ácido acético, (CH_3COOH), se disuelve en agua, la disolución es ácida y conduce débilmente la electricidad. Describa qué sucede durante la disolución en ambos casos y explique los diferentes resultados.
- 4.13 Previamente aprendimos que muchos sólidos iónicos se disuelven en agua para formar electrolitos fuertes, es decir, como iones separados en una disolución. ¿Cuáles son las propiedades del agua que facilitan el proceso?
- 4.14 ¿Qué significa cuando decimos que los iones se hidratan cuando una sustancia iónica se disuelve en el agua?
- 4.15 Especifique cuáles iones están presentes en una disolución después de disolver cada una de las siguientes sustancias en agua: (a) ZnCl_2 , (b) HNO_3 , (c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 4.16 Especifique cuáles iones están presentes después de disolver en agua cada una de las siguientes sustancias: (a) MgI_2 , (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (c) HClO_4 , (d) NaCH_3COO .
- 4.17 El ácido fórmico, HCOOH , es un electrolito débil. ¿Cuáles partículas del soluto están presentes en una disolución acuosa de este compuesto? Escriba la ecuación química para la ionización de HCOOH .
- 4.18 La acetona, CH_3COCH_3 , es un no electrolito; el ácido hipocloroso, HClO , es un electrolito débil; y el cloruro de amonio, NH_4Cl , es un electrolito fuerte. (a) ¿Cuáles son las partículas del soluto presentes en las disoluciones acuosas de cada uno de los compuestos? (b) Si disolvemos en una disolución 0.1 moles de cada compuesto, ¿cuál de ellos contiene 0.2 moles de partículas del soluto, cuál contiene 0.1 moles de partículas del soluto, y cuál contiene entre 0.1 y 0.2 moles de partículas del soluto?

Reacciones de precipitación y ecuaciones iónica netas

- 419** Utilizando las reglas de solubilidad, para cada uno de los siguientes compuestos, prediga si es soluble o insoluble en agua: (a) NiCl_2 , (b) Ag_2S , (c) Cs_3PO_4 , (d) SrCO_3 , (e) PbSO_4 .
- 420** Para cada uno de los siguientes compuestos, prediga si es soluble o insoluble en agua: (a) Ni(OH)_2 , (b) PbBr_2 , (c) $\text{Ba(NO}_3)_2$, (d) AlPO_4 , (e) AgCH_3COO .
- 421** ¿Habría formación de un precipitado si mezclamos las siguientes disoluciones? Si lo hay, escriba la ecuación química balanceada para cada reacción. (a) Na_2CO_3 y AgNO_3 , (b) NaNO_3 y NiSO_4 , (c) FeSO_4 y $\text{Pb(NO}_3)_2$.
- 422** Identifique el precipitado (si existe) que se forma cuando se mezclan las siguientes disoluciones, y escriba la ecuación balanceada para cada reacción: (a) $\text{Ni(NO}_3)_2$ y NaOH , (b) NaOH y K_2SO_4 , (c) Na_2S y $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$.
- 423** Escriba el nombre de los iones espectadores en cualquier reacción que pudiera estar involucrada al mezclar cada uno de los siguientes pares de disoluciones:
(a) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ac})$ y $\text{MgSO}_4(\text{ac})$
(b) $\text{Pb(NO}_3)_2(\text{ac})$ y $\text{Na}_2\text{S}(\text{ac})$
(c) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{ac})$ y $\text{CaCl}_2(\text{ac})$
- 424** Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones que ocurren en cada uno de los siguientes casos. Identifique el(los) ion(es) espectador(es) en cada reacción.
- (a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{ac}) \longrightarrow$
(b) $\text{Ba(NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow$
(c) $\text{Fe(NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{KOH}(\text{ac}) \longrightarrow$
- 425** Muestras individuales de una disolución de una sal desconocida se tratan con disoluciones diluidas de HBr , H_2SO_4 y NaOH . En los tres casos se forman precipitados. ¿Cuál de los siguientes cationes podría contener la disolución: K^+ ; Pb^{2+} ; Ba^{2+} ?
- 426** Muestras individuales de una disolución de un compuesto iónico desconocido se tratan con disoluciones diluidas de AgNO_3 , $\text{Pb(NO}_3)_2$ y BaCl_2 . En los tres casos se forman precipitados. ¿Cuál de los siguientes podría ser el anión de la sal desconocida: Br^- ; CO_3^{2-} ; NO_3^- ?
- 427** Usted sabe que un frasco sin etiqueta contiene una disolución de uno de los siguientes compuestos: AgNO_3 , CaCl_2 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Un amigo sugiere probar una muestra del contenido del frasco con $\text{Ba(NO}_3)_2$ y luego con NaCl . Explique por qué estas dos pruebas podrían ser suficientes para determinar cuál es la sal está presente en la disolución.
- 428** Se mezclan tres disoluciones para formar una sola. Una contiene 0.2 moles de $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$, la segunda contiene 0.1 moles de Na_2S y la tercera contiene 0.1 moles de CaCl_2 . (a) Escriba las ecuaciones iónicas netas para la reacción (o reacciones) de precipitación que ocurran. (b) ¿Cuál es el ion espectador en la disolución?

Reacciones ácido-base

- 429** ¿Cuál de las siguientes disoluciones contiene la concentración más elevada de protones solvatados: (a) LiOH 0.2 M, (b) HI 0.2 M, (c) alcohol metílico (CH_3OH) 1.0 M? Explique su respuesta.
- 430** ¿Cuál de las siguientes disoluciones es la más básica? (a) 0.6 M NH_3 , (b) 0.150 M KOH , (c) 0.100 M Ba(OH)_2 . Explique su respuesta.
- 431** ¿Cuál es la diferencia entre (a) un ácido monoprótico y un ácido diprótico; (b) un ácido débil y un ácido fuerte; (c) un ácido y una base.
- 432** Explique las siguientes observaciones: (a) el NH_3 no contiene iones OH^- , pero sus disoluciones acuosas son básicas; (b) se dice que el HF es un ácido débil, pero es muy reactivo; (c) aunque el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte, una disolución acuosa de H_2SO_4 contiene mas iones HSO_4^- que iones SO_4^{2-} .
- 433** El HCl , el HBr y el HI son ácidos fuertes, sin embargo, el HF es un ácido débil. ¿Qué significa esto en términos del grado de ionización de estas sustancias en disolución?
- 434** ¿Cuál es la relación entre las reglas de solubilidad que aparecen en la tabla 4.1 y la lista de bases fuertes de la tabla 4.2? Otra manera de plantear la pregunta anterior es, por ejemplo, ¿por qué el Cd(OH)_2 no está listado como una base fuerte en la tabla 4.2?
- 435** Clasifique cada una de las siguientes sustancias como ácido, base, sal o ninguno de los anteriores. Indique si la sustancia existe en una disolución acuosa completamente en forma molecular, enteramente como iones, o como una mezcla de moléculas y iones. (a) HF ; (b) acetonitrilo, CH_3CN ; (c) NaClO_4 ; (d) Ba(OH)_2 .
- 436** Una disolución acuosa de un soluto desconocido se prueba con papel tornasol y resulta ser ácida. La disolución es un conductor débil comparada con una disolución de NaCl con la misma concentración. ¿Cuál de las siguientes sustancias podría ser la sustancia desconocida: KOH , NH_3 , HNO_3 , KClO_2 , H_3PO_3 , CH_3COCH_3 (acetona)?
- 437** Clasifique cada una de las siguientes sustancias en agua como no electrolitos, electrolitos débiles o electrolitos fuertes: (a) H_2SO_3 , (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), (c) NH_3 , (d) KClO_3 , (e) $\text{Cu(NO}_3)_2$.
- 438** Clasifique cada una de las siguientes disoluciones acuosas como no electrolito, electrolito débil o electrolito fuerte: (a) HClO_4 , (b) HNO_3 , (c) NH_4Cl , (d) CH_3COCH_3 (acetona), (e) CoSO_4 , (f) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacarosa).
- 439** Complete y balancee las siguientes ecuaciones moleculares, después escriba la ecuación iónica neta para cada una:
(a) $\text{HBr}(\text{ac}) + \text{Ca(OH)}_2(\text{ac}) \longrightarrow$
(b) $\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) + \text{HClO}_4(\text{ac}) \longrightarrow$
(c) $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow$
- 440** Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para cada una de las reacciones de neutralización siguientes
(a) El ácido acético acuoso es neutralizado con hidróxido de potasio acuoso.
(b) El hidróxido de cromo(III) sólido reacciona con ácido nítrico.
(c) Reaccionan ácido hipocloroso acuoso e hidróxido de calcio acuoso.

4.41 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones, e identifique el gas formado en cada una: (a) el sulfuro de cadmio reacciona con una disolución acuosa de ácido sulfúrico; (b) el carbonato de magnesio sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido perclórico.

4.42 Debido a que el ion óxido es básico, los óxidos metálicos reaccionan fácilmente con los ácidos. (a) Escriba la ecuación iónica neta para la siguiente reacción:



(b) Basándose en la ecuación del inciso (a), escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre entre el $\text{NiO}(s)$ y una disolución acuosa de ácido nítrico.

4.43 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para la reacción que ocurre cuando (a) el CaCO_3 sólido reacciona con una disolución de ácido nítrico; (b) el sulfuro de hierro(II) sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido bromhídrico.

4.44 Cuando el K_2O se disuelve en agua, el ion óxido reacciona con las moléculas de agua para formar iones hidróxido. Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta para esta reacción. De acuerdo con las definiciones de ácido y base, ¿cuál ion es la base para esta reacción?, ¿cuál es el ácido?, ¿cuál es el ion espectador en la reacción?

Reacciones de oxidación-reducción

4.45 Defina la oxidación y la reducción en términos de (a) transferencia de electrones y (b) números de oxidación.

4.46 ¿Puede haber oxidación sin una reducción que la acompañe? Explique su respuesta.

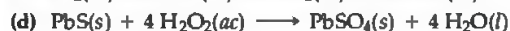
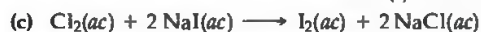
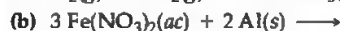
4.47 ¿Cuál de las regiones señaladas con círculos en la tabla periódica que aparece a continuación contiene los elementos que se oxidan con mayor facilidad? ¿Cuáles contienen los elementos que se oxidan con menor facilidad?

4.48 A partir de los elementos que aparecen en la tabla 4.5, seleccione un elemento que se localice en la región A de la tabla periódica anterior y otro elemento que se localice en la región C. Escriba la ecuación de oxidación-reducción balanceada que muestre la oxidación de un metal y la reducción de un ion del otro. Necesitará decidir cuál elemento se oxida y cuál se reduce.

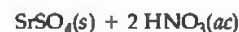
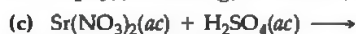
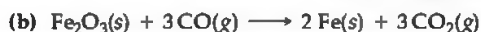
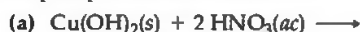
4.49 Determine el número de oxidación para los elementos indicados en cada una de las siguientes sustancias: (a) S en SO_2 , (b) C en COCl_2 , (c) Mn en MnO_4^- , (d) Br en HBrO , (e) As en As_4 , (f) O en K_2O_2 .

4.50 Determine el número de oxidación para los elementos indicados en cada uno de los siguientes compuestos: (a) Ti en TiO_2 , (b) Sn en SnCl_3^- , (c) C en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, (d) N en N_2H_4 , (e) N en HNO_2 , (f) Cr en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4.51 ¿Cuál elemento se oxida y cuál se reduce en las siguientes reacciones?



4.52 ¿Cuáles de las siguientes son reacciones redox? Para aquellas que lo son, indique cuál elemento se oxida y cuál se reduce. Para aquellas que no, indique si son reacciones de precipitación o ácido-base.



4.53 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para las reacciones de (a) manganeso con ácido sulfúrico diluido; (b) cromo con ácido bromhídrico; (c) estaño con ácido clorhídrico; (d) aluminio con ácido fórmico, HCOOH .

4.54 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para las reacciones de (a) ácido clorhídrico con níquel; (b) ácido sulfúrico diluido y hierro; (c) ácido bromhídrico con magnesio; (d) ácido acético, CH_3COOH , con zinc.

4.55 Utilizando la serie de actividad (Tabla 4.5), escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones. Si no ocurre reacción alguna, simplemente escriba SR. (a) El hierro metálico se agrega a una disolución de nitrato de cobre(II); (b) el zinc metálico se agrega a una disolución de sulfato de magnesio; (c) el ácido bromhídrico se agrega al estaño metálico; (d) el gas hidrógeno se burbujea a través de una disolución acuosa de cloruro de níquel(II); (e) el aluminio metálico se agrega a una disolución de sulfato de cobalto(II).

4.56 De acuerdo con la serie de actividad (Tabla 4.5), ¿cuál es el producto resultante (si lo hay) de cada una de las siguientes reacciones?



4.57 El cadmio metálico tiende a formar iones Cd^{2+} . Se hacen las siguientes observaciones: (i) cuando colocamos una cinta

de zinc metálico en $\text{CdCl}_2(ac)$, se deposita cadmio metálico en la cinta, (ii) cuando una cinta de cadmio metálico se coloca en $\text{Ni(NO}_3)_2(ac)$, se deposita níquel metálico en la cinta. (a) Escriba las ecuaciones iónicas netas para explicar cada una de las observaciones anteriores. (b) ¿Qué puede concluir acerca de la posición del cadmio en la serie de actividad? (c) ¿Qué experimentos tendría que realizar para localizar de manera más precisa la posición del cadmio en la serie de actividad?

4.58 (a) Utilice las siguientes reacciones para preparar una serie de actividad para los halógenos:



(b) Relacione las posiciones de los halógenos en la tabla periódica con sus ubicaciones en esta serie de actividad. (c) Prediga si ocurre alguna reacción al mezclar los siguientes reactivos: $\text{Cl}_2(ac)$ y $\text{KI}(ac)$; $\text{Br}_2(ac)$ y $\text{LiCl}(ac)$.

Composición de las disoluciones: molaridad

4.59 (a) ¿La concentración de una disolución es una propiedad intensiva o extensiva? (b) ¿Cuál es la diferencia entre 0.5 mol de HCl y HCl 0.50 M?

4.60 (a) Suponga que prepara 500 mL de una disolución 0.10 M de alguna sal y después derrama un poco de esta disolución. ¿Qué sucede con la concentración de la disolución que queda en el recipiente? (b) Suponga que prepara 500 mL de una disolución acuosa 0.10 M de alguna sal y la deja asentarse al descubierto por un largo periodo, por lo que parte del agua se evapora. ¿Qué sucede con la concentración de la disolución que queda en el recipiente? (c) Cierta volumen de una disolución 0.50 M contiene 4.5 g de una sal. ¿Qué masa de la sal está presente en el mismo volumen de una disolución 2.50 M?

4.61 (a) Calcule la molaridad de una disolución que contiene 0.0250 mol de NH_4Cl en exactamente 500 mL de disolución. (b) ¿Cuántos moles de HNO_3 están presentes en 50.0 mL de una disolución de ácido nítrico 2.50 M? (c) ¿Cuántos mililitros de KOH 1.50 M son necesarios para proporcionar 0.275 mol de KOH ?

4.62 (a) Calcule la molaridad de una disolución que se preparó al disolver 0.750 gramos de Na_2SO_4 en agua suficiente para formar exactamente 850 mL de disolución. (b) ¿Cuántos moles de KMnO_4 están presentes en 250 mL de una disolución 0.0475 M? (c) ¿Cuántos mililitros de disolución de HCl 11.6 M se necesitan para obtener 0.250 mol de HCl ?

4.63 En promedio, una persona adulta de sexo masculino tiene un volumen total de sangre de 5.0 L. Si la concentración del ion sodio en este individuo promedio es 0.135 M, ¿cuál es la masa del ion sodio que circula en la sangre?

4.64 Una persona que sufre de hiponatremia tiene una concentración del ion sodio en la sangre de 0.118 M y un volumen total de sangre de 4.6 L. ¿Qué masa de cloruro de sodio se necesita agregar a la sangre para elevar la concentración del ion sodio hasta 0.138 M?, asuma que no hay cambio en el volumen de la sangre.

4.65 La concentración de alcohol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en la sangre, o BAC (por sus siglas en inglés) se da en unidades de gramos de alcohol por cada 100 mL de sangre. La definición legal de intoxicación en muchos estados de la unión americana, es cuando la BAC es de 0.08 o mayor. ¿Cuál es la concentración de alcohol, en términos de molaridad, en la sangre, si la BAC es 0.08?

4.66 En promedio, una persona adulta de sexo masculino tiene un volumen total de sangre de 5.0 L. Después de beber unas cervezas, tiene una BAC de 0.10 (vea el ejercicio 4.65). ¿Qué masa de alcohol es la que circula en la sangre?

4.67 Calcule (a) el número de gramos de soluto en 250 L de KBr 0.175 M, (b) la concentración molar de una disolución que contiene 14.75 g de $\text{Ca(NO}_3)_2$ en 1.375 L, (c) el volumen en mililitros de Na_3PO_4 1.50 M que contiene 2.50 g de soluto.

4.68 (a) ¿Cuántos gramos de soluto están presentes en 50.0 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.488 M? (b) Si se disuelven 4.00 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en agua suficiente para formar una disolución de 400 mL, ¿cuál es la molaridad de la disolución? (c) ¿Cuántos mililitros de CuSO_4 0.0250 M contiene 1.75 g de soluto?

4.69 (a) ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene la concentración más elevada de ion potasio: KCl 0.20 M, K_2CrO_4 0.15 M o K_3PO_4 0.080 M? (b) ¿Cuál contendrá el mayor número de moles de ion potasio: 30.0 mL de K_2CrO_4 0.15 M o 25.0 mL de K_3PO_4 0.080 M?

4.70 En cada uno de los siguientes pares, indique cuál tiene la concentración más elevada de ion Cl^- . (a) una disolución de CaCl_2 0.10 M o una de KCl 0.15 M, (b) 100 mL de una disolución de KCl 0.10 M o 400 mL de una disolución de LiCl 0.080 M, (c) una disolución de HCl 0.050 M o una de CdCl_2 0.020 M.

4.71 Indique la concentración de cada ion o molécula presente en las siguientes disoluciones: (a) NaNO_3 0.25 M, (b) MgSO_4 1.3×10^{-2} M, (c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 0.0150 M, (d) una mezcla de 45.0 mL de NaCl 0.272 M y 65.0 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0.0247 M. Asuma que los volúmenes son aditivos.

4.72 Indique la concentración de cada ion presente en la disolución formada al mezclar (a) 42.0 mL de NaOH 0.170 M y 37.6 mL de NaOH 0.400 M, (b) 44.0 mL de Na_2SO_4 0.100 M y 25.0 mL de KCl 0.150 M, (c) 3.60 g de KCl en 75.0 mL de disolución de CaCl_2 0.250 M. Asuma que los volúmenes son aditivos.

4.73 (a) Tiene en existencia una disolución de NH_3 14.8 M. ¿Cuántos mililitros de esta disolución debe diluir para preparar 1000.0 mL de NH_3 0.250 M? (b) Si toma una porción de 10.0 mL de la disolución en existencia y la diluye hasta un volumen total de 0.500 L, ¿cuál sería la concentración de la disolución final?

4.74 (a) ¿Cuántos milímetros de una disolución en existencia de HNO_3 10.0 M tendría que utilizar para preparar 0.450 L de HNO_3 0.500 M? (b) Si diluye 25.0 mL de la disolución en existencia hasta un volumen final de 0.500 L, ¿qué concentración tendrá la disolución diluida?

4.75 (a) Partiendo de sacarosa sólida, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, describa cómo preparar 250 mL de una disolución de sacarosa 0.250 M. (b) ¿Describa como prepararla 350.0 mL de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 0.100 M, a partir de 3.00 L de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 1.50 M.

- 4.76 (a) Cómo prepararía 175.0 mL de una disolución de AgNO_3 0.150 M a partir del soluto puro? (b) En un experimento se le pide que utilice 100 mL de una disolución de HNO_3 0.50 M. Todo lo que tiene disponible es un frasco de HNO_3 3.6 M. ¿Cómo prepararía la disolución deseada?
- [4.77] El ácido acético puro, conocido como ácido acético glacial, es un líquido con una densidad de 1.049 g/mL a 25 °C. Calcule la molaridad de una disolución de ácido acético que se preparó disolviendo 20.00 mL de ácido acético glacial a 25 °C en agua suficiente para obtener 250.0 mL de disolución.
- [4.78] El glicerol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, es una sustancia ampliamente utilizada en la fabricación de cosméticos, alimentos, anticongelante y plásticos. El glicerol es un líquido soluble en agua con una densidad de 1.2656 g/L a 15 °C. Calcule la molaridad de una disolución de glicerol que se preparó disolviendo 50.000 mL de glicerol a 15 °C en agua suficiente para obtener 250.00 mL de disolución.

Estequiometría de disoluciones; titulaciones

- 4.79 ¿Qué masa de KCl se necesita para precipitar los iones plata a partir de 15.0 mL de una disolución de AgNO_3 0.200 M?
- 4.80 ¿Qué masa de NaOH se necesita para precipitar los iones Cd^{2+} a partir de 35.0 mL de una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.500 M?
- 4.81 (a) ¿Qué volumen de disolución de HClO_4 0.115 M se requiere para neutralizar 50.00 mL de NaOH 0.0875 M? (b) ¿Qué volumen de HCl 0.128 M se requiere para neutralizar 2.87 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$? (c) Si se requieren 25.8 mL de AgNO_3 para precipitar todos los iones Cl^- en una muestra de 785 mg de KCl (que produce AgCl), ¿cuál es la molaridad de la disolución de AgNO_3 ? (d) Si se requieren 45.3 mL de una disolución de HCl 0.108 M para neutralizar una disolución de KOH, ¿cuántos gramos de KOH estarán presentes en la disolución?
- 4.82 (a) ¿Cuántos mililitros de HCl 0.120 M se necesitan para neutralizar completamente 50.0 mL de una disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.101 M? (b) ¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 son necesarios para neutralizar 0.200 g de NaOH? (c) Si se requieren 55.8 mL de una disolución de BaCl_2 para precipitar todo el ion sulfato en una muestra de 752 mg de Na_2SO_4 , ¿cuál es la molaridad de la disolución? (d) Si se requieren 42.7 mL de una disolución de HCl 0.208 M para neutralizar una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ¿cuántos gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contendrá la disolución?
- 4.83 Cierta cantidad de ácido sulfúrico se derrama sobre una mesa de laboratorio. Usted puede neutralizar el ácido espolvoreando un poco de bicarbonato de sodio sobre él, y absorber con un trapo la disolución resultante. El bicarbonato de sodio reacciona con el ácido sulfúrico de la siguiente manera:
- $$2 \text{NaHCO}_3(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(ac) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 \text{CO}_2(g)$$
- El bicarbonato de sodio se agrega hasta que cesa la efervescencia causada por la formación de $\text{CO}_2(g)$. Si se derramaron 27 mL de H_2SO_4 6.0 M, ¿cuál es la masa mínima de NaHCO_3 que debe agregarse a la disolución derramada para neutralizar el ácido?
- 4.84 El olor distintivo del vinagre se debe al ácido acético, CH_3COOH , el cual reacciona con hidróxido de sodio de la siguiente manera:
- $$\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{NaOH}(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(ac)$$
- Si 3.45 mL de vinagre necesitan 42.5 mL de NaOH 0.115 M para alcanzar el punto de equivalencia en una titulación, ¿cuántos gramos de ácido acético hay en una muestra de 1.00 ct (un cuarto de galón) de dicho vinagre?
- 4.85 Una muestra de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido se agita en agua a 30 °C hasta que la disolución contiene tanto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto como es posible. Se extrae una muestra de 100 mL de esta disolución y se titula con HBr 5.00×10^{-2} M. Se requieren 48.8 mL de una disolución ácida para la neutralización. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$? ¿Cuál es la solubilidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua, a 30 °C, en gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por 100 mL de disolución?
- 4.86 En un laboratorio, se disuelven 6.82 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ en agua suficiente para formar 0.500 L de disolución. Se extrae una muestra de 0.100 L de la disolución y se titula con una disolución de Na_2CrO_4 0.0245 M. ¿Qué volumen de la disolución de Na_2CrO_4 se requiere para precipitar todos los iones $\text{Sr}^{2+}(ac)$ como SrCrO_4 ?
- 4.87 Una disolución de 100.0 mL de KOH 0.200 M se mezcla con una disolución de 200.0 mL de NiSO_4 0.150 M. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre. (b) ¿Cuál es el precipitado que forma? (c) ¿Cuál es el reactivo limitante? (d) ¿Cuántos gramos se forman de este precipitado? (e) ¿Cuál es la concentración de cada ion que permanece en la disolución?
- 4.88 Una disolución se prepara mezclando 12.0 g de NaOH y 75.0 mL de HNO_3 0.200 M. (a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre entre los solutos. (b) Calcule la concentración de cada ion que permanece en la disolución. (c) La disolución resultante, ¿es ácida o básica?
- [4.89] Una muestra de 0.5895 g de hidróxido de magnesio impuro se disuelve en 100.0 mL de una disolución de HCl 0.2050 M. Entonces el ácido en exceso necesita 19.85 mL de NaOH 0.1020 M para neutralizarse. Calcule el porcentaje en masa de hidróxido de magnesio de la muestra, asuma que es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.
- [4.90] Una muestra de 1.248 g de piedra caliza se pulveriza y luego se trata con 30.00 mL de una disolución de HCl 1.035 M. El ácido en exceso requiere 11.56 mL de NaOH 1.010 M para llegar a la neutralización. Calcule el porcentaje en masa del carbonato de calcio en la piedra, asuma que ésta es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

EJERCICIOS ADICIONALES

- 4.91** Explique por qué un experimento de titulación es una buena manera de medir la concentración desconocida de un compuesto en una disolución.
- 4.92** La siguiente fotografía muestra la reacción entre una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y una de Na_2S . ¿Cuál es la identidad del precipitado? ¿Cuáles son los iones que permanecen en la disolución? Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.



- 4.93** Suponga que tiene una disolución que podría contener uno o todos los siguientes cationes: Ni^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} y Mn^{2+} . La adición de una disolución de HCl provoca la formación de un precipitado. Después de filtrar el precipitado, se agrega una disolución de H_2SO_4 a la disolución resultante y se forma otro precipitado. Éste se filtra, y se agrega una disolución de NaOH a la disolución resultante. No se observa precipitación alguna. ¿Cuáles iones están presentes en cada uno de los precipitados? ¿Cuál de los cuatro iones listados arriba debe estar ausente de la disolución original?
- 4.94** Suponga que decide investigar algunas de las reglas de solubilidad para iones que no están listados en la tabla 4.1, el ion cromato (CrO_4^{2-}) y el ion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Para esto, cuenta con las disoluciones (A, B, C, D) 0.01 M de cuatro sales solubles en agua:

Disolución	Soluto	Color de la disolución
A	Na_2CrO_4	Amarilla
B	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Incolora
C	AgNO_3	Incolora
D	CaCl_2	Incolora

Cuando estas disoluciones se mezclan, se hacen las siguientes observaciones:

Núm. de experim.	Disolución mezclada	Resultado
1	A + B	No hay precipitado, disolución amarilla
2	A + C	Forma un precipitado rojo
3	A + D	No hay precipitado, disolución amarilla
4	B + C	Forma un precipitado blanco
5	B + D	Forma un precipitado blanco
6	C + D	Forma un precipitado blanco

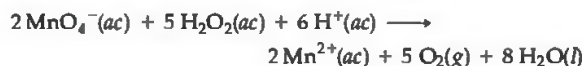
(a) Escriba una ecuación iónica neta para la reacción que ocurre en cada uno de los experimentos. (b) Identifique el precipitado formado, si lo hay, en cada uno de los experimentos. (c) Basado en estas observaciones limitadas, ¿cuál ion tiende a formar las sales más solubles, cromatos u oxalatos?

- 4.95** Con frecuencia los antiácidos se utilizan para aliviar el dolor y ayudar en el tratamiento de las úlceras estomacales. Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones entre el $\text{HCl}(\text{ac})$ en el estómago y cada una de las sustancias empleadas en distintos antiácidos que se mencionan a continuación: (a) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, (c) $\text{MgCO}_3(\text{s})$, (d) $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{s})$, (e) $\text{CaCO}_3(\text{s})$.
- [4.96]** Las sales del ion sulfito, SO_3^{2-} , reaccionan con ácidos de manera similar a los carbonatos. (a) Prediga la fórmula química, y el nombre del ácido débil que se forma cuando el ion sulfito reacciona con ácidos. (b) El ácido formado en el inciso (a) se descompone para formar agua y un gas. Prediga la fórmula molecular, y el nombre del gas que se forma. (c) Utilice un libro de consulta como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para confirmar que la sustancia en el inciso (b) es un gas bajo condiciones de temperatura ambiente normales. (d) Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para la reacción de $\text{HCl}(\text{ac})$ con (i) $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{ac})$, (ii) $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$, (iii) $\text{KHSO}_3(\text{s})$ y (iv) $\text{ZnSO}_3(\text{ac})$.
- [4.97]** La producción comercial de ácido nítrico involucra las reacciones químicas siguientes:
- $$4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- $$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$$
- $$3 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{NO}(\text{g})$$
- (a) ¿Cuáles de estas reacciones son reacciones redox? (b) En cada reacción redox identifique el elemento que se oxida y el que se reduce.
- 4.98** Utilice la tabla 4.5 para predecir cuál de los siguientes iones se puede reducir a su forma metálica al reaccionar con zinc: (a) $\text{Na}^+(\text{ac})$, (b) $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$, (c) $\text{Mg}^{2+}(\text{ac})$, (d) $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$, (e) $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$, (f) $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción que ocurre.
- [4.99]** El lantano metálico forma cationes con carga 3^+ . Considere las siguientes observaciones respecto a la química del lantano: cuando el lantano metálico se expone al aire, se forma un sólido blanco (compuesto A) que contiene lantano y algún otro elemento. Cuando el lantano metálico se agrega al agua, se pueden observar burbujas de gas, con la formación de un sólido blanco diferente (compuesto B). Tanto A como B se disuelven en ácido clorhídrico para formar una disolución transparente. Cuando cualquiera de estas sustancias se evapora, queda un sólido blanco (compuesto C). Si el compuesto C se disuelve en agua y se le agrega ácido sulfúrico, se forma un precipitado blanco (compuesto D). (a) Proponga identidades para las sustancias A, B, C y D. (b) Escriba las ecuaciones iónicas netas para todas las reacciones descritas (c) Basado en las observaciones anteriores, que puede decir con respecto a la posición del lantano en la serie de actividad (Tabla 4.5)?
- 4.100** Se mezcla una muestra de 35.0 mL de KBr 1.00 M y una muestra de 60.0 mL de KBr 0.600 M. Luego la disolución se calienta para evaporar agua hasta que el volumen total sea de 50.0 mL. ¿Cuál es la molaridad del KBr en la disolución final?

- 4.101** Mediante el uso de modernas técnicas analíticas, es posible detectar los iones de sodio en concentraciones tan bajas como 50 pg/mL. ¿Cuál es el límite de detección expresado en (a) molaridad de Na^+ , (b) iones Na^+ por centímetro cúbico.
- 4.102** El agua dura contiene iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} , los cuales interfieren con la acción del jabón y dejan una capa insoluble en los recipientes y tuberías cuando se calientan. Los ablandadores de agua rempazan estos iones con Na^+ . Si 1500 L de agua dura contiene Ca^{2+} 0.020 M y Mg^{2+} 0.0040 M, ¿cuántos moles de Na^+ se requieren para rempazar estos iones?
- 4.103** El ácido tartárico, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, tiene dos hidrógenos ácidos. Con frecuencia el ácido está presente en vinos y precipita de la disolución durante el proceso de añejamiento del vino. Una disolución que contiene una concentración desconocida del ácido se titula con NaOH. Se requieren 24.65 mL de una disolución de NaOH 0.2500 M para titular ambos protones ácidos en 50.00 mL de la disolución

de ácido tartárico. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de neutralización, y calcule la molaridad de la disolución de ácido tartárico.

- 4.104** La concentración de peróxido de hidrógeno en una disolución se determina mediante la titulación de una muestra de 10.0 mL de la disolución con ion permanganato.



Se requieren 14.8 mL de disolución de MnO_4^- 0.134 M para alcanzar el punto de equivalencia, ¿cuál es la molaridad de la disolución de peróxido de hidrógeno?

- [4.105]** Una muestra sólida de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se agrega a 0.350 L de HBr 0.500 M acuoso. La disolución que permanece aún es ácida. Después se titula con una disolución de NaOH 0.500 M, y se requieren 88.5 mL de la disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia. ¿Qué masa de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se agregó a la disolución de HBr?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 4.106** (a) En una titulación, se requieren 15.0 mL de hidróxido de sodio 0.1008 M para neutralizar una muestra de 0.2053 g de un ácido orgánico. ¿Cuál es la masa molar del ácido si es monoprótico? (b) Un análisis elemental del ácido indica que está formado por 5.89% de H, 70.6% de C y 23.5% de O en masa. ¿Cuál es su fórmula molecular?
- 4.107** Una muestra de 3.455 g de una mezcla se analizó para determinar el ion bario. Para ello, se agregó ácido sulfúrico en exceso a una disolución acuosa de la muestra. La reacción resultante produjo un precipitado de sulfato de bario, el cual fue colectado por filtración, lavado, secado y pesado. Si se obtuvieron 0.2815 g de sulfato de bario, ¿cuál fue el porcentaje en masa de bario en la muestra?
- [4.108]** Un camión tanque que transportaba 5.0×10^3 kg de disolución de ácido sulfúrico concentrado se vuelca y derrama la carga. Si el ácido sulfúrico es H_2SO_4 al 95.0% en masa y tiene una densidad de 1.84 g/mL, ¿cuántos kilogramos de carbonato de sodio se deben agregar para neutralizar el ácido?
- 4.109** Una muestra de 5.53 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se agrega a 25.0 mL de HNO_3 0.200 M. (a) Escriba la ecuación química para la reacción que ocurre. (b) ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? (c) ¿Cuántos moles de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HNO_3 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ están presentes después de que termina la reacción?
- 4.110** Una muestra de 1.50 g de nitrato de plomo(II) se mezcla con 125 mL de una disolución de sulfato de sodio 0.100 M. (a) Escriba la ecuación química para la reacción que ocurre? (b) ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? (c) ¿Cuáles son las concentraciones de todos los iones que permanecen en la disolución después de que termina la reacción?
- 4.111** Una mezcla contiene 76.5% de NaCl , 6.5% MgCl_2 y 17.0% de Na_2SO_4 en masa. ¿Cuál es la molaridad de los iones Cl^- en una disolución formada al disolver 7.50 g de la mezcla en agua suficiente para formar 500.0 mL de la disolución?
- [4.112]** La concentración promedio del ion bromuro en agua de mar es de 65 mg de ion bromuro por kg de agua de mar. ¿Cuál es la molaridad del ion bromuro, si la densidad del agua de mar es de 1.025 g/mL?
- [4.113]** Se determinó el porcentaje en masa del ion cloruro en una muestra de 25.00 mL de agua de mar se determinó titulando la muestra con nitrato de plata, y se precipitó el cloruro de plata. Se requirieron 42.58 mL de la disolución de nitrato de plata 0.2997 M para alcanzar el punto de equivalencia en la titulación. ¿Cuál es el porcentaje en masa del ion cloruro en el agua de mar, si su densidad es de 1.025 g/mL?
- 4.114** El arsénico en una muestra de 1.22 g de un plaguicida se convirtió en AsO_4^{3-} mediante un tratamiento químico específico. Luego se tituló con Ag^+ para formar Ag_3AsO_4 como precipitado. (a) ¿Cuál es el estado de oxidación del As en AsO_4^{3-} ? (b) Escriba el nombre de Ag_3AsO_4 por analogía con el compuesto correspondiente que contiene fósforo en lugar de arsénico. (c) Si se necesitaron 25.0 mL de Ag^+ 0.102 M para lograr el punto de equivalencia en esta titulación, ¿cuál es el porcentaje en masa del arsénico en el plaguicida?
- [4.115]** El estándar más reciente en Estados Unidos para los iones arsenato en el agua potable, ordenado por el Safe Drinking Water Act, requería que a partir de enero del 2006, todos los suministros de agua públicos contuvieran no más de 10 partes por billón (ppb) de arsénico. Si el arsénico está presente como ion arsenato, AsO_4^{3-} , ¿cuál es la masa del arsenato de sodio que estaría presente en una muestra de 1.00 L de agua potable que cumple justo con el estándar?
- [4.116]** El estándar de seguridad para el agua potable relativo al arsénico (por lo general lo podemos encontrar como ion arsenato, vea el ejercicio 4.115) es de 50 partes por billón (ppb), en la mayoría de los países en vías de desarrollo.

(a) ¿Cuántos gramos de ion arsenato de sodio hay en 55 galones de agua potable, si la concentración de ion arsenato es de 50 ppb? (b) En 1993, se descubrió una importante contaminación natural del agua potable con arsénico, a lo largo de todo Bangladesh. Aproximadamente 12 millones de personas en Bangladesh aún beben agua de pozos que contienen concentraciones de arsénico más altas que el estándar. Recientemente, un profesor de química de la Universidad George Mason fue galardonado con el premio Grainger Challenge Prize for Sustainability con un millón de dólares por el desarrollo de un sistema sencillo y barato para filtrar el arsénico que se encuentra de manera natural en el agua potable. El sistema utiliza cubetas de arena, hierro fundido, carbono activado y pequeños trozos de madera para atrapar los minerales que contienen arsénico. Si asume que la eficiencia de dicho sistema es del 90% (lo que significa que el 90% del arsénico que entra es retenido en la cubeta y el 10% pasa a través de ella), ¿cuántas veces debería pasar el agua a través del sistema si contiene 500 ppb de arsénico para cumplir con el estándar de 50 ppb?

[4.117] Las reglamentaciones federales establecieron un límite superior de 50 partes por millón (ppm) de NH_3 en el aire de un entorno de trabajo [esto es, 50 moléculas de $\text{NH}_3(\text{g})$ por cada millón de moléculas en el aire]. Se extrajo el aire de una planta de manufactura y se le hizo pasar por una disolución que contenía 1.00×10^2 mL de HCl 0.0105 M. El NH_3 reacciona con HCl de la siguiente manera:



Después de extraer aire a través de la disolución de ácido durante 10.0 min a razón de 10.0 L/min, el ácido fue titulado. El ácido restante requirió 13.1 mL de NaOH 0.0588 M para alcanzar el punto de equivalencia. (a) ¿Cuántos gramos de NH_3 se introdujeron en la disolución ácida? (b) ¿Cuántas partes por millón de NH_3 había en el aire? (la densidad del aire es de 1.20 g/L y la masa molar promedio es de 29.0 g/mol bajo las condiciones del experimento). (c) ¿Cumple el fabricante con los reglamentos?



FLORES SILVESTRES. Las plantas utilizan la energía solar para efectuar la fotosíntesis de carbohidratos, los cuales proporcionan la energía necesaria para el crecimiento de las plantas. Entre las moléculas que producen las plantas se encuentran el O_2 y el etileno, C_2H_4 .

A CONTINUACIÓN...

5.1 La naturaleza de la energía

Comenzaremos considerando la naturaleza de la *energía* y las formas que adopta, en especial la *energía cinética* y la *energía potencial*. También explicaremos las unidades utilizadas para medir la energía, y el hecho de que ésta puede emplearse para realizar un *trabajo* o para transferir *calor*. Para estudiar los cambios de energía, nos enfocamos en una parte específica del universo, a la que llamamos *sistema*; a todo lo demás se le llama *entorno*.

5.2 La primera ley de la termodinámica

Después analizaremos la *primera ley de la termodinámica*: la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma de una forma a otra, o se transfiere entre sistemas y entornos. La energía que posee un sistema se conoce como *energía interna*. La energía interna, E , es una *función de estado*, una cantidad cuyo valor depende sólo del estado o condición de un sistema en el momento, y no de cómo llegó el sistema a ese estado.

5.3 Entalpía

Luego veremos una función de estado llamada *entalpía*, H , que se relaciona con la energía. Esta función es útil porque el cambio en la entalpía, ΔH , mide la cantidad de energía calorífica ganada o perdida por un sistema, durante un proceso que ocurre bajo condiciones de presión constante.

5.4 Entalpías de reacción

Aquí veremos que el cambio de entalpía asociado con una reacción química (ΔH_{rxn}) está dado por las entalpías de los productos menos las entalpías de los reactivos. Esta cantidad es directamente proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso.

5.5 Calorimetría

Después analizaremos la *calorimetría*, que es una técnica experimental que utilizamos para medir los cambios de calor en los procesos químicos.

5.6 Ley de Hess

En esta sección observaremos que el cambio de entalpía de una reacción puede calcularse utilizando los cambios de entalpía adecuados de otras reacciones. Para hacerlo, aplicaremos la *ley de Hess*, la cual utiliza el hecho de que la entalpía, como la energía, es una función de estado.

5.7 Entalpías de formación

Luego explicaremos cómo establecer valores estándar para los cambios de entalpía en las reacciones químicas, y cómo utilizarlos para calcular los cambios de entalpía de las reacciones (ΔH_{rxn}).

5.8 Alimentos y combustibles

Por último, examinaremos los alimentos y combustibles como fuentes de energía, y explicaremos algunas cuestiones sociales y de salud relacionadas.

LA SOCIEDAD MODERNA DEPENDE DE LA ENERGÍA para su existencia.

La energía se utiliza para que funcione nuestra maquinaria y electrodomésticos, para impulsar nuestros vehículos de transporte, y para calentarnos durante el invierno y para refrescarnos durante el verano. Sin embargo, no sólo la sociedad moderna depende de la energía;

ésta es necesaria para cualquier forma de vida. Las plantas, como las que vemos en fotografía de la entrada del capítulo, utilizan la energía solar para realizar la fotosíntesis, lo que permite que crezcan. A su vez, las plantas proporcionan alimento, del que los humanos obtienen la energía que necesitan para moverse, para mantener la temperatura corporal y para que se lleven a cabo las funciones corporales. Entonces, ¿qué es exactamente la energía, y qué principios están involucrados en sus diversas transformaciones y transacciones, como las del Sol con las plantas y animales?

En este capítulo comenzamos a explorar la energía y sus cambios. En parte nos motiva el hecho de que los cambios de energía invariablemente acompañan a las reacciones químicas. De hecho, algunas veces utilizamos una reacción química específicamente para obtener energía, como cuando hacen combustión los combustibles. Por lo tanto, la energía es, por mucho, un tema químico. Casi toda la energía de la que dependemos se deriva de reacciones químicas, ya sea de las reacciones que se asocian con la

combustión de combustibles, la descarga de una batería o el metabolismo de nuestros alimentos. Si queremos entender de manera apropiada la química, también debemos comprender los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas.

El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce como **termodinámica** (del griego *thérme*-, “calor” y *dy’namis*, “dinámico”; fuerza que produce movimiento). En este capítulo examinaremos un aspecto de la termodinámica que involucra las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía que involucren calor. Esta parte de la termodinámica, se conoce como **termoquímica**. En el capítulo 19 explicaremos otros aspectos de la termodinámica.



(a)



(b)

▲ **Figura 5.1 Trabajo y calor.** La energía puede utilizarse para realizar dos tipos de tareas básicas: (a) El trabajo es la energía utilizada para hacer que un objeto con masa se mueva. (b) El calor es la energía que se utiliza para ocasionar que la temperatura de un objeto se incremente.

5.1 LA NATURALEZA DE LA ENERGÍA

Aunque la idea de energía nos es familiar, resulta un poco difícil manejar el concepto de forma precisa. La **energía** comúnmente se define como *la capacidad de realizar un trabajo o de transferir calor*. Esta definición requiere que comprendamos los conceptos de trabajo y calor. Podemos pensar en el **trabajo** como *la energía utilizada para ocasionar que un objeto con masa se mueva en sentido contrario a una fuerza*, y en el **calor** como *la energía utilizada para ocasionar que la temperatura de un objeto aumente* (Figura 5.1 ◀). Consideraremos cada uno de estos conceptos con más detalle, para darles más sentido. Comencemos analizando las formas en que la materia puede poseer energía, y cómo esa energía puede transferirse de una parte de materia hacia otra.

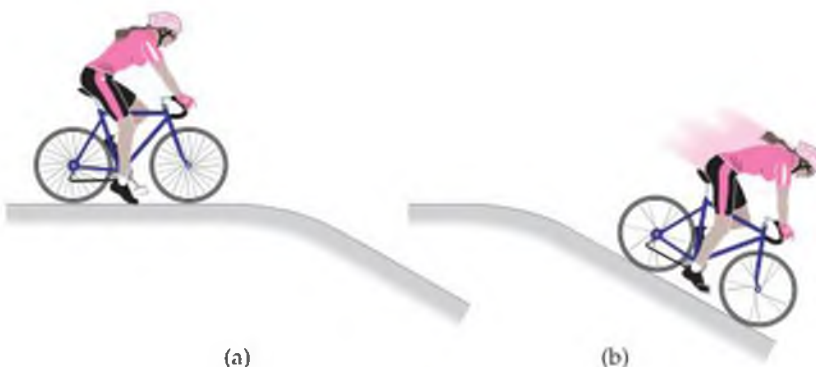
Energía cinética y energía potencial

Los objetos, ya sean pelotas de tenis o moléculas, pueden poseer **energía cinética**, la energía de *movimiento*. La magnitud de la energía cinética, E_c , de un objeto depende de su masa, m , y su velocidad, v :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad [5.1]$$

La ecuación 5.1 muestra que la energía cinética se incrementa cuando la velocidad de un objeto se incrementa. Por ejemplo, un automóvil que se mueve a 55 millas por hora (mph) tiene mayor energía cinética que cuando lo hace a 40 mph. Para una velocidad dada, la energía cinética aumenta cuando la masa aumenta. Entonces, un automóvil deportivo grande que viaja a 55 mph tiene mayor energía cinética que un sedan pequeño que viaja a la misma velocidad, debido a que el automóvil deportivo tiene una masa más grande que el sedán. Los átomos y moléculas tienen masa y están en movimiento, por lo tanto, poseen energía cinética.

Los demás tipos de energía, por ejemplo la energía almacenada en los enlaces químicos, la energía de atracción entre los imanes, de los polos norte y sur, son de energía potencial. Un objeto puede tener **energía potencial** en virtud de su *posición* con respecto a otros objetos. La energía potencial se hace evidente cuando se ejerce una fuerza sobre un objeto. Una **fuerza** es cualquier tipo de atracción o repulsión ejercida sobre un objeto. La fuerza más conocida es la de atracción de la gravedad. Piense en una ciclista situada en la cima de una colina, como muestra la figura 5.2 ▼. La gravedad actúa sobre ella y sobre su bicicleta, ejerciendo una fuerza dirigida hacia el centro de la Tierra. En la cima de la colina, la ciclista y su bicicleta poseen cierta energía potencial, en virtud de su elevación. La energía potencial, E_p , está



(a)

(b)

► **Figura 5.2 Energía potencial y energía cinética.** (a) La bicicleta en la cima de la colina tiene una energía potencial elevada relativa a la base de la colina. (b) Cuando la bicicleta comienza a bajar por la colina, la energía potencial se convierte en energía cinética.

dada por la ecuación $E_p = mgh$, donde m es la masa del objeto en cuestión (en este caso la ciclista y su bicicleta), h es la altura del objeto con respecto a alguna altura de referencia y g es la constante gravitacional, 9.8 m/s^2 . Una vez en movimiento, sin esfuerzo alguno de su parte, la ciclista ganará velocidad conforme la bicicleta rueda colina abajo. Su energía potencial disminuye conforme se mueve hacia abajo, pero la energía no simplemente desaparece, sino que se convierte en otras formas, principalmente en energía cinética, la energía de movimiento. Este ejemplo ilustra que las formas de energía son interconvertibles.

La gravedad es una fuerza importante para objetos grandes, como el ciclista y la Tierra. Sin embargo, la química se ocupa principalmente de objetos extremadamente pequeños: átomos y moléculas. Las fuerzas gravitacionales desempeñan un papel insignificante en la forma que interactúan esos objetos microscópicos entre sí. Las fuerzas que surgen de las cargas eléctricas son más importantes cuando se trata con átomos y moléculas.

Una de las formas más importantes de la energía potencial en química es la *energía potencial electrostática*, la cual surge de las interacciones entre partículas cargadas. La energía potencial electrostática, E_{el} , es proporcional a las cargas eléctricas de los dos objetos que interactúan, Q_1 y Q_2 , y es inversamente proporcional a la distancia que los separa:

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [5.2]$$

Aquí, κ simplemente es una constante de proporcionalidad, $8.99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2$. [C es el coulomb, una unidad de carga eléctrica ∞ (Sección 2.2), y J es el joule, una unidad de energía que pronto explicaremos]. Cuando tratamos con objetos en el nivel molecular, las cargas eléctricas Q_1 y Q_2 por lo general son del orden de la magnitud de la carga del electrón ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$). Cuando Q_1 y Q_2 tienen el mismo signo (por ejemplo, ambas son positivas), las dos cargas se repelen entre sí, y se separan una de otra; E_{el} es positiva. Cuando tienen signos opuestos, se atraen entre sí, y se atraen una a otra; E_{el} es negativa. Entre menos energía tenga un sistema, será más estable. Entonces, entre más cargas opuestas interactúen con más fuerza, el sistema será más estable.

Uno de nuestros objetivos en química es relacionar los cambios de energía que vemos en nuestro mundo macroscópico con la energía cinética o potencial de las sustancias en el nivel atómico o molecular. Muchas sustancias, por ejemplo los combustibles, liberan energía cuando reaccionan. La *energía química* de estas sustancias se debe a la energía potencial almacenada en los arreglos de sus átomos. De igual manera, veremos que la energía que posee una sustancia debida a su temperatura (su *energía térmica*) está asociada con la energía cinética de las moléculas en la sustancia.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los términos para la energía que posee un objeto (a) debido a su movimiento, (b) debido a su posición? ¿Qué términos se utilizan para describir los cambios de energía asociados con (c) los cambios de temperatura, (d) con el movimiento de un objeto contra una fuerza?

Unidades de energía

La unidad SI para la energía es el **joule**, en honor al científico británico James Joule (1818-1889), quien investigó el trabajo y el calor: $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$. Una masa de 2 kg que se mueve a una velocidad de 1 m/s posee una energía cinética de 1 J:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(2 \text{ kg})(1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$$

Un joule no es una cantidad grande de energía, y frecuentemente utilizaremos **kilojules** (kJ) cuando expliquemos las energías asociadas con las reacciones químicas.

De manera tradicional, los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas, se expresan en calorías, una unidad que no pertenece al SI, pero que aún se utiliza ampliamente en química, biología y bioquímica. Una **caloría** (cal) se definió originalmente como la cantidad de energía requerida para elevar la

temperatura de 1 g de agua de 14.5 a 15.5 °C. Actualmente la caloría se define en términos del joule:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J (exactamente)}$$

Una unidad de energía relacionada que se utiliza en nutrición es la *Caloría* nutricional (observe que esta unidad se escribe con la primera letra en mayúscula): $1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal}$.



▲ **Figura 5.3 Un sistema cerrado y su entorno.** En un cilindro con un pistón móvil, se confinan hidrógeno y oxígeno gaseosos. Si sólo nos interesan las propiedades de los gases, éstos son el sistema y el cilindro y el pistón forman parte del entorno. Debido a que el sistema puede intercambiar energía (en forma de calor y trabajo), pero no materia con el entorno, se trata de un sistema cerrado.

Sistemas y entornos

Cuando analizamos los cambios de energía, necesitamos enfocar nuestra atención en una parte limitada del universo y bien definida, para dar seguimiento a los cambios de energía que ocurren. La parte que elegimos estudiar se conoce como **sistema**; todo lo demás se conoce como **entorno**. Cuando estudiamos el cambio de energía que acompaña a una reacción química en el laboratorio, los reactivos y productos constituyen el sistema. El recipiente y todo lo demás se considera el entorno.

Los sistemas pueden ser abiertos, cerrados o aislados. Un *sistema abierto* es aquél en el que la materia y la energía pueden intercambiarse con su entorno. Una olla con agua hirviendo en una estufa, sin su tapa, es un sistema abierto: el calor entra al sistema a través de la estufa, y el agua se libera del sistema hacia su entorno en forma de vapor.

Los sistemas que más fácilmente podemos estudiar en termoquímica son los *sistemas cerrados*. Un sistema cerrado puede intercambiar energía, pero no materia, con su entorno. Por ejemplo, considere una mezcla de gas hidrógeno, H_2 , y gas oxígeno, O_2 , en un cilindro, como muestra la figura 5.3. En este caso, el sistema lo forman el hidrógeno y el oxígeno; el cilindro, el pistón y todo lo demás aparte de ellos (incluso nosotros) forman el entorno. Si el hidrógeno y el oxígeno reaccionan para formar agua, se libera energía:



Aunque la forma química de los átomos de hidrógeno y oxígeno en el sistema es modificada por esta reacción, el sistema no ha perdido o ganado masa; no experimenta cambio alguno de materia con su entorno. Sin embargo, puede intercambiar energía con su entorno en forma de *trabajo* y *calor*.

Un *sistema aislado* es aquél en el que no hay intercambio de energía ni de materia con el entorno. Un termo aislado que contiene café caliente, es parecido a un sistema aislado. Sin embargo, sabemos que en algún momento el café se enfriará, por lo que no es uno perfectamente aislado.

PIÉNSELO UN POCO

Un ser humano, ¿es un sistema aislado, cerrado o abierto? Explique su respuesta.

Transferencia de energía: trabajo y calor

La figura 5.1 ilustra las dos formas en que experimentamos cambios de energía en nuestra vida diaria; esto es, en forma de trabajo o calor. En dicha figura, en el inciso (a), la energía se transfiere de la raqueta de tenis hacia la pelota, cambiando la dirección y velocidad del movimiento de la pelota. En el inciso (b), la energía se transfiere en forma de calor. De hecho, la energía se transfiere entre los sistemas y los entornos de dos formas generales, trabajo o calor.

La energía utilizada para hacer que un objeto se mueva contra una fuerza se conoce como *trabajo*. Así, podemos definir el trabajo, w , como la energía transferida cuando una fuerza mueve a un objeto. La magnitud de este trabajo es igual al producto de la fuerza, F , y la distancia, d , a la que el objeto se mueve:

$$w = F \times d \quad [5.3]$$

Por ejemplo, realizamos un trabajo cuando levantamos un objeto en contra de la fuerza de gravedad, o cuando hacemos que dos cargas parecidas se acerquen. Si definimos al objeto como el sistema, entonces nosotros (como parte del entorno) realizamos un trabajo sobre ese sistema, y le transferimos energía.

La otra forma en que se transfiere la energía es como calor. El *calor* es la energía transferida de un objeto más caliente hacia uno más frío. Si planteamos esta idea de una forma un poco más abstracta, pero igualmente útil, el calor es la energía trasferida entre un sistema y su entorno debido a la diferencia entre sus temperaturas. Una reacción de combustión, como la que ilustra la figura 5.1(b), en la que se quema el gas natural, libera la energía química almacenada en las moléculas del combustible. ∞ (Sección 3.2) Si definimos a las sustancias involucradas en la reacción como el sistema, y a todo lo demás como el entorno, vemos que la energía liberada ocasiona que la temperatura del sistema aumente. La energía en forma de calor entonces se transfiere del sistema más caliente, hacia el entorno más frío.

■ EJERCICIO RESUELTO 5.1 Descripción y cálculo de cambios de energía

Un jugador de bolos levanta una bola de boliche de 5.4 kg (12 lb) desde el nivel del suelo hasta una altura de 1.6 m (5.2 pies), y después la lanza nuevamente al suelo. (a) ¿Qué sucede con la energía potencial de la bola cuando es levantada del suelo? (b) ¿Qué cantidad de trabajo, en J, se utiliza para levantar la bola? (c) Después de que se lanza la bola, gana energía cinética. Si suponemos que todo el trabajo realizado en el inciso (b) se convierte en energía cinética al momento en que la bola toca el suelo, ¿cuál es la velocidad de la bola exactamente en el instante anterior de que ésta tocó el suelo? (Nota: la fuerza debida a la gravedad es $F = m \times g$, donde m es la masa del objeto y g es la constante gravitacional; $g = 9.8 \text{ m/s}^2$.)

SOLUCIÓN

Análisis: Necesitamos relacionar la energía potencial de la bola de boliche con su posición con respecto al suelo. Después debemos establecer la relación entre el trabajo y el cambio en la energía potencial de la bola. Por último, tenemos que conectar el cambio de energía potencial cuando la bola se lanza, con la energía cinética que alcanza.

Estrategia: Podemos calcular el trabajo realizado al levantar la bola, mediante la ecuación 5.3: $w = F \times d$. La energía cinética de la bola al momento del impacto es igual a su energía potencial inicial. Para calcular la velocidad, v , al momento de impacto, utilizamos la energía cinética y la ecuación 5.1.

Resolución:

(a) Debido a que la bola de boliche se ha levantado a una altura superior del suelo, su energía potencial se incrementa.

(b) La bola tiene una masa de 5.4 kg, y se levanta a una distancia de 1.6 m. Para calcular el trabajo realizado para levantar la bola, utilizamos tanto la ecuación 5.3, como $F = m \times g$ para la fuerza que se debe a la gravedad:

$$w = F \times d = m \times g \times d = (5.4 \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2)(1.6 \text{ m}) = 85 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 = 85 \text{ J}$$

Entonces, el jugador de bolos realizó un trabajo de 85 J para levantar la bola a una altura de 1.6 m.

(c) Cuando la bola se lanza, su energía potencial se convierte en energía cinética. Exactamente en el instante anterior a que la bola toque el suelo, suponemos que la energía cinética es igual al trabajo realizado en el inciso (b), 85 J:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = 85 \text{ J} = 85 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

Ahora podemos resolver esta ecuación para v :

$$v^2 = \left(\frac{2E_k}{m} \right) = \left(\frac{2(85 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2)}{5.4 \text{ kg}} \right) = 31.5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$v = \sqrt{31.5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 5.6 \text{ m/s}$$

Comprobación: Debe realizarse el trabajo del inciso (b) para incrementar la energía potencial de la bola, lo cual coincide con nuestra experiencia. Las unidades son adecuadas en los incisos (b) y (c). El trabajo está en unidades de J, y la velocidad en unidades de m/s. En el inciso (c) tenemos un dígito adicional en el cálculo intermedio que involucra a la raíz cuadrada, pero reportamos el valor final sólo con dos cifras significativas, lo cual es adecuado.

Comentario: Una velocidad de 1 m/s es aproximadamente 2 mph, por lo que la bola de boliche tiene una velocidad mayor que 10 mph cuando impacta.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la energía cinética, en J, (a) de un átomo de Ar que se mueve con una velocidad de 650 m/s, (b) de un mol de átomos de Ar que se mueve con una velocidad de 650 m/s. (Sugerencia: 1 uma = 1.66×10^{-27} kg).

Respuestas: (a) 1.4×10^{-20} J, (b) 8.4×10^3 J.

5.2 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Hemos visto que la energía potencial de un sistema puede convertirse en energía cinética, y viceversa. También hemos visto que la energía puede transferirse entre un sistema y su entorno en forma de trabajo y calor. En general, la energía puede convertirse de una forma en otra, y puede transferirse de un lugar a otro. Todas estas transacciones ocurren de acuerdo con una de las observaciones más importantes de la ciencia: la energía no se crea ni se destruye. Una sencilla afirmación conocida como la **primera ley de la termodinámica** resume esta sencilla verdad: *la energía se conserva*. Cualquier energía perdida por el sistema debe ganarla su entorno, y viceversa. Para aplicar cuantitativamente la primera ley de la termodinámica, primero debemos definir de manera más precisa la energía de un sistema.

Energía interna

La **energía interna** de un sistema es la suma de *todas* las energías cinéticas y potenciales de todos sus componentes. Por ejemplo, para el sistema de la figura 5.3, la energía interna incluye los movimientos de las moléculas de H_2 y O_2 a través del espacio, sus rotaciones y sus vibraciones internas. También incluye las energías del núcleo de cada átomo y de los electrones componentes. Representaremos a la energía interna con el símbolo E . (Algunos textos, particularmente los más avanzados, utilizan el símbolo U). Por lo general no sabemos el valor numérico real de E . Sin embargo, lo que esperamos conocer es ΔE^* , el cambio en E que acompaña a un cambio en el sistema.

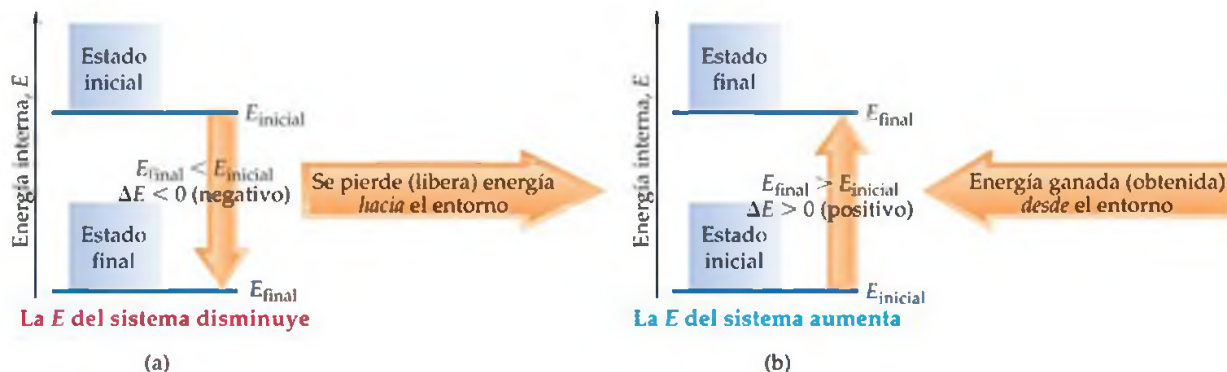
Imagine que comenzamos con un sistema que tiene una energía interna inicial, E_{inicial} . El sistema experimenta un cambio, el cual podría involucrar el trabajo que está realizando o el calor que está transfiriendo. Después del cambio, la energía interna final del sistema es E_{final} . Definimos el *cambio* en la energía interna, ΔE , como la diferencia entre E_{final} y E_{inicial} :

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \quad [5.4]$$

Para aplicar la primera ley de la termodinámica, sólo necesitamos el valor de ΔE . Realmente no necesitamos saber los valores reales de E_{final} o E_{inicial} del sistema.

Las cantidades termodinámicas como ΔE tienen tres partes: (1) un número y (2) una unidad, que juntos dan la magnitud del cambio, y (3) un signo que da la dirección. Un valor *positivo* de ΔE resulta cuando $E_{\text{final}} > E_{\text{inicial}}$, lo que indica que el sistema ha ganado energía de su entorno. Un valor *negativo* de ΔE se obtiene cuando $E_{\text{final}} < E_{\text{inicial}}$, lo que indica que el sistema ha perdido (liberado) energía hacia su entorno. Observe que estamos tomando el punto de vista del sistema, en lugar del entorno, para explicar los cambios de energía. Sin embargo, debemos recordar que cualquier cambio en la energía del sistema se acompaña por un cambio opuesto en la energía del entorno. Estas características de los cambios de energía, aparecen resumidos en la figura 5.4 ▼.

▼ **Figura 5.4 Cambios en la energía interna.** (a) Cuando un sistema pierde energía, dicha energía es liberada hacia el entorno. La pérdida de energía se representa mediante una flecha que apunta hacia abajo entre los estados inicial y final del sistema. En este caso, el cambio de energía del sistema, $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$, es negativo. (b) Cuando un sistema gana energía, dicha energía es obtenida del entorno. En este caso, la ganancia de energía se representa con una flecha que apunta hacia arriba, entre los estados inicial y final del sistema, y el cambio de energía del sistema es positivo. Observe que tanto en (a) como en (b), la flecha vertical se origina en el estado inicial y tiene la punta en el estado final.



*El símbolo Δ se utiliza comúnmente para denotar un cambio. Por ejemplo, un cambio en la altura, h , puede representarse como Δh .

En una reacción química, el estado inicial del sistema se refiere a los reactivos, y el estado final a los productos. Cuando el hidrógeno y el oxígeno forman agua a cierta temperatura, el sistema libera (pierde) energía hacia el entorno. Como el sistema pierde energía, la energía interna de los productos (estado final) es menor que la de los reactivos (estado inicial), y el ΔE del proceso es negativo. Así, el *diagrama de energía* de la figura 5.5 ► muestra que la energía interna de la mezcla de H_2 y O_2 es mayor que la del H_2O .

PIÉNSELO UN POCO

La energía interna del $Mg(s)$ y el $Cl_2(g)$ es mayor que la del $MgCl_2(s)$. Esquematice un diagrama de energía que represente a la reacción $MgCl_2(s) \longrightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$.

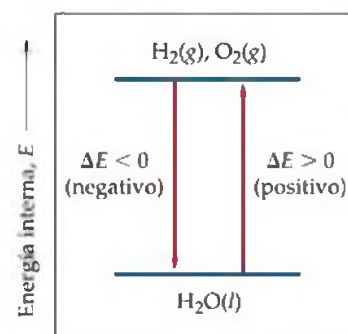
Relación entre ΔE , calor y trabajo

Como vimos en la sección 5.1, un sistema puede intercambiar energía con su entorno en forma de calor o trabajo. La energía interna de un sistema cambia en magnitud cuando se le agrega o se le extrae calor, o cuando se realiza un trabajo sobre el sistema o cuando éste realiza un trabajo. Si pensamos en la energía interna como la cuenta bancaria de energía del sistema, vemos que los depósitos o los retiros pueden realizarse en términos de calor o de trabajo. Los depósitos incrementan la energía del sistema (ΔE positivo), mientras que los retiros disminuyen la energía del sistema (ΔE negativo).

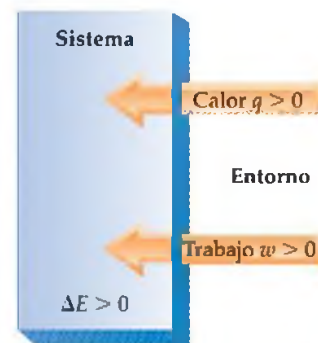
Podemos utilizar estas ideas para escribir una expresión algebraica muy útil de la primera ley de la termodinámica. Cuando un sistema experimenta cualquier cambio químico o físico, la magnitud y signo del cambio en la energía interna ΔE , que lo acompaña, está dado por el calor añadido o liberado del sistema, q , más el trabajo realizado por o sobre el sistema, w :

$$\Delta E = q + w \quad [5.5]$$

Cuando se añade calor a un sistema o se realiza un trabajo sobre un sistema, su energía interna aumenta. Por lo tanto, cuando el entorno transfiere calor al sistema, q tiene un valor positivo. Agregar calor al sistema es como hacer un depósito a la cuenta de energía; el monto total de energía aumenta. De igual manera, cuando el entorno realiza un trabajo sobre el sistema, w tiene un valor positivo (Figura 5.6 ►). El trabajo también es un depósito, el cual incrementa la energía interna del sistema. Por el contrario, tanto la pérdida (transferencia) de calor del sistema hacia el entorno, como el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno tienen valores negativos; es decir, disminuyen la energía interna del sistema. Son retiros de energía y, como resultado, disminuyen el monto total de energía en la cuenta. Las convenciones de signos para q , w y ΔE se resumen en la tabla 5.1 ▼. Observe que cualquier entrada de energía al sistema, ya sea en forma de calor o de trabajo, implica un signo positivo.



▲ **Figura 5.5** Diagrama de energía para la interconversión de $H_2(g)$, $O_2(g)$ y $H_2O(l)$. Un sistema compuesto por $H_2(g)$ y $O_2(g)$ tiene mayor energía interna que uno compuesto por $H_2O(l)$. El sistema pierde energía ($\Delta E < 0$) cuando el H_2 y O_2 se convierten en H_2O ; gana energía ($\Delta E > 0$) cuando el H_2O se descompone en H_2 y O_2 .



▲ **Figura 5.6** Convenciones de signos para calor y trabajo. El calor, q , ganado por un sistema, y el trabajo, w , realizado sobre un sistema son cantidades positivas. Ambos aumentan la energía interna E del sistema, ocasionando que ΔE sea una cantidad positiva.

TABLA 5.1 ■ Convenciones de signos para q , w y ΔE

Para q	+ significa que el sistema <i>gana</i> calor	– significa que el sistema <i>pierde</i> calor
Para w	+ significa trabajo realizado <i>sobre</i> el sistema	– significa trabajo hecho <i>por</i> el sistema
Para ΔE	+ significa <i>ganancia neta</i> de energía del sistema	– significa <i>pérdida neta</i> de energía del sistema

■ EJERCICIO RESUELTO 5.2 Cómo relacionar el calor y el trabajo con los cambios en la energía interna

Dos gases, $A(g)$ y $B(g)$ son confinados en un pistón con cilindro, como el de la figura 5.3. Las sustancias A y B reaccionan para formar un producto sólido: $A(g) + B(g) \rightarrow C(s)$. Cuando ocurre la reacción, el sistema libera 1150 J de calor hacia el entorno. El pistón se mueve hacia abajo conforme los gases reaccionan para formar un sólido. Cuando el volumen del gas disminuye bajo la presión constante de la atmósfera, el entorno realiza un trabajo de 480 J sobre el sistema. ¿Cuál es el cambio en la energía interna del sistema?



(a)



(b)

▲ **Figura 5.7 Ejemplos de reacciones endotérmicas y exotérmicas.**

(a) Cuando el tiocianato de amonio y el hidróxido de bario octahidratado se mezclan a temperatura ambiente, ocurre una reacción endotérmica:

$$2 \text{NH}_4\text{SCN}(s) + \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2(ac) + 2 \text{NH}_3(ac) + 10 \text{H}_2\text{O}(l)$$

Como resultado, la temperatura del sistema desciende como podemos apreciar en el termómetro digital. (b) La reacción de aluminio en polvo con Fe_2O_3 (la reacción de la termita) es altamente exotérmica. La reacción se realiza vigorosamente para formar Al_2O_3 y hierro fundido:

$$2 \text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2 \text{Fe}(l)$$

SOLUCIÓN

Análisis: Lo que se nos pide es determinar ΔE , según la información sobre q y w .

Estrategia: Primero determinamos los signos de q y w (Tabla 5.1), y después utilizamos la ecuación 5.5, $\Delta E = q + w$, para calcular ΔE .

Resolución: El calor se transfiere del sistema hacia el entorno, y este último realiza un trabajo sobre el sistema, por lo que q es negativo y w es positivo: $q = -1150 \text{ J}$ y $w = 480 \text{ kJ}$. Por lo tanto,

$$\Delta E = q + w = (-1150 \text{ J}) + (480 \text{ J}) = -670 \text{ J}$$

El valor negativo de ΔE nos indica que una cantidad neta de 670 J de energía se ha transferido del sistema hacia el entorno.

Comentario: Puede pensar en estos cambios como una disminución de 670 J en el valor neto de la cuenta bancaria de energía del sistema (de ahí el signo negativo); 1150 J es un retiro en forma de calor, mientras que 480 J se depositan en forma de trabajo. Observe que conforme disminuye el volumen de los gases, el entorno está realizando un trabajo sobre el sistema, lo que da como resultado un depósito de energía.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el cambio en la energía interna del sistema para un proceso en el que el sistema absorbe 140 J de calor del entorno, y realiza un trabajo de 85 J sobre el entorno.

Respuesta: +55 J.

Procesos endotérmicos y exotérmicos

Cuando se lleva a cabo un proceso en el que el sistema absorbe calor, el proceso se conoce como **endotérmico**. (*Endo-* es un prefijo que significa “adentro”). Durante un proceso endotérmico, como la fusión del hielo, el calor fluye *hacia adentro* del sistema desde su entorno. Si nosotros, como parte del entorno, tocamos el recipiente en el que se está fundiendo el hielo, sentimos frío porque el calor ha pasado de nuestras manos hacia el recipiente.

Un proceso en el que el sistema pierde calor, se conoce como **exotérmico**. (*Exo-* es un prefijo que significa “afuera”). Durante un proceso exotérmico, como la combustión de gasolina, el calor *sale* o fluye *hacia afuera* del sistema, es decir, hacia el entorno. La figura 5.7 ◀ muestra dos ejemplos de reacciones químicas: una endotérmica y la otra altamente exotérmica. En el proceso endotérmico que aparece en la figura 5.7(a), la temperatura en el vaso de precipitados disminuye. En este ejemplo el sistema consiste en los reactivos y productos químicos. El disolvente en el que están disueltos forma parte del entorno. El calor fluye del disolvente, como parte del entorno, hacia el sistema conforme los reactivos se convierten en productos. Por lo tanto, la temperatura de la disolución disminuye.

PIÉNSELO UN POCO

Tomando a la figura 5.5 como referencia, indique si la reacción $2 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ es exotérmica o endotérmica. ¿Cuáles características de la figura le indican si la reacción es exotérmica o endotérmica?

Funciones de estado

Aunque generalmente no hay forma de saber el valor preciso de la energía interna de un sistema, E , tiene un valor fijo para un conjunto dado de condiciones. Las condiciones que influyen en la energía interna incluyen a la temperatura y la presión. Además, la energía interna total de un sistema es proporcional a la cantidad total de materia en el sistema, ya que la energía es una propiedad extensiva.

∞ (Sección 1.3)

Suponga que definimos nuestro sistema como 50 g de agua a 25 °C, como en la figura 5.8 ▶. El sistema podría haber llegado a este estado enfriando los 50 g de agua desde 100 °C, o fundiendo 50 g de hielo y posteriormente calentando el agua a 25 °C. La energía interna del agua a 25 °C es la misma en cualquier caso. La energía interna



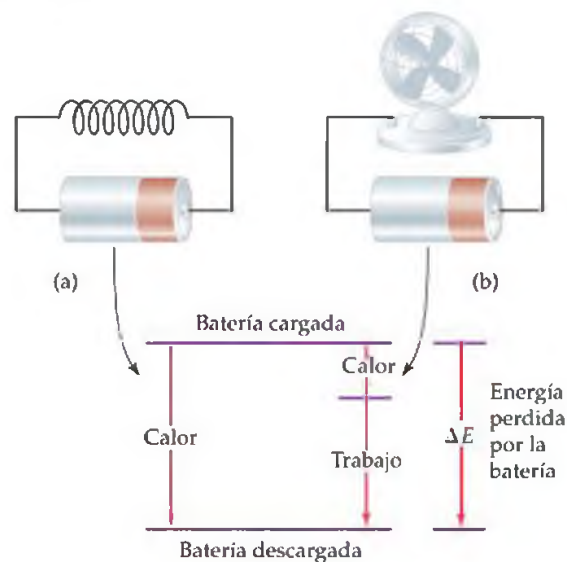
◀ **Figura 5.8** Energía interna, E , una función de estado. E depende sólo del estado actual del sistema, y no de la trayectoria que siguió para llegar a dicho estado. La energía interna de 50 g de agua a 25 °C es la misma, independientemente de si el agua se enfrió desde una temperatura más elevada hasta 25 °C, o si se calentó desde una temperatura más baja hasta una de 25 °C.

es un ejemplo de una **función de estado**, una propiedad de un sistema que se determina especificando la condición del sistema, o estado (en términos de temperatura, presión y otras). El valor de una función de estado sólo depende del estado actual del sistema, no de la trayectoria que el sistema siguió para llegar a ese estado. Debido a que E es una función de estado, ΔE depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo ocurrió el cambio.

Una analogía puede ayudar a explicar la diferencia entre cantidades que son funciones de estado y aquellas que no lo son. Suponga que viaja entre Chicago y Denver. Chicago se encuentra a 596 ft sobre el nivel del mar, y Denver a 5280 ft. No importa la trayectoria que siga, el cambio en la altitud será de 4684 ft. Sin embargo, la distancia que viaje dependerá de su ruta. La altitud es análoga a una función de estado, porque el cambio en la altitud es independiente de la trayectoria seguida. La distancia recorrida no es una función de estado.

Algunas cantidades termodinámicas, como E , son funciones de estado. Otras cantidades, como q y w , no lo son. Aunque $\Delta E = q + w$ no depende de cómo ocurre el cambio, las cantidades específicas de calor y trabajo producidas dependen de la forma como se realiza el cambio, de forma análoga a elegir la ruta de viaje entre Chicago y Denver. Sin embargo, si al cambiar la trayectoria que sigue un sistema de un estado inicial a un estado final se incrementa el valor de q , ese cambio de trayectoria también disminuirá el valor de w exactamente en la misma cantidad. El resultado es que el valor de ΔE para las dos rutas será exactamente el mismo.

Podemos ilustrar este principio tomando como ejemplo a la batería de una linterna como nuestro sistema. En la figura 5.9 ▶, consideramos dos posibles formas de descargar una pila a temperatura constante. Si una bobina de alambre provoca un cortocircuito en la batería, no se realiza trabajo alguno porque nada se mueve contra una fuerza. Toda la energía se libera de la batería en forma de calor. (La bobina de alambre se calienta y libera calor hacia el aire del entorno). Por otra parte, si la batería se utiliza para hacer que un pequeño motor funcione, la descarga de la batería produce trabajo. También se liberará algo de calor, aunque no tanto como cuando la batería hizo cortocircuito. Las magnitudes de q y w son diferentes para estos dos casos. Sin embargo, si los estados inicial y final de la batería son idénticos en ambos casos, entonces $\Delta E = q + w$ debe ser el mismo en los dos casos, ya que ΔE es una función de estado. Por lo tanto, ΔE sólo depende de los estados inicial y final del sistema, independientemente de cómo se realiza la transferencia de energía en términos de calor y trabajo.



▲ **Figura 5.9** La energía interna es una función de estado, pero el calor y el trabajo no lo son. Las cantidades de calor y trabajo transferidas entre el sistema y el entorno depende de la forma en que el sistema pasa de un estado a otro. (a) Una batería en cortocircuito libera energía hacia su entorno en forma de calor; el sistema no realiza trabajo alguno. (b) Una batería pierde energía en forma de trabajo, al ser descargada por un motor (para hacer que el ventilador funcione), y también pierde energía en forma de calor. Sin embargo, ahora la cantidad de calor perdida es mucho menor que en (a). El valor de ΔE es el mismo para ambos procesos, aunque los valores de q y w en (a) sean diferentes a los valores de q y w en (b).

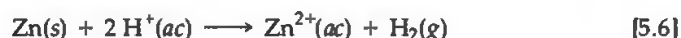
PIÉNSELO UN POCO

¿En qué forma el saldo de su cuenta de cheques es una función de estado?

5.3 ENTALPÍA

Los cambios químicos y físicos que ocurren a nuestro alrededor, como la fotosíntesis en las hojas de una planta, la evaporación del agua de un lago o la reacción en un vaso de precipitados abierto en un laboratorio, ocurren esencialmente a presión atmosférica constante. Los cambios pueden dar como resultado la liberación o absorción de calor, o pueden ser acompañados por el trabajo realizado por o sobre el sistema. El flujo de calor es el cambio más sencillo de medir, por lo que nos enfocaremos en ese aspecto de las reacciones. Sin embargo, aún tendremos que tomar en cuenta cualquier trabajo que acompañe al proceso.

En general, el único tipo de trabajo producido por cambios químicos o físicos abiertos a la atmósfera, es el trabajo mecánico asociado con un cambio en el volumen del sistema. Por ejemplo, considere la reacción del zinc metálico con una disolución de ácido clorhídrico:



Si realizamos esta reacción en un vaso de precipitados abierto, en la campana de extracción del laboratorio, podemos ver el desprendimiento del gas hidrógeno, pero puede no resultar obvio el trabajo que se está realizando. Aun así, el gas hidrógeno que se produce debe expandirse a través de la atmósfera existente, lo cual requiere que el sistema realice un trabajo. Podemos apreciar esto de una mejor forma, si efectuamos la reacción en un recipiente cerrado a presión constante, como ilustra la figura 5.10 ▼. En este aparato, el pistón se mueve hacia arriba o hacia abajo para mantener una presión constante en el recipiente de reacción. Si por simplicidad asumimos que el pistón no tiene masa, la presión en el aparato será la misma que afuera, la presión atmosférica normal. Cuando la reacción se lleva a cabo, se forma gas H_2 , y el pistón se eleva. Entonces, el gas que se encuentra dentro del vaso está realizando un trabajo sobre el entorno, ya que levanta el pistón en contra de la fuerza que ejerce la presión atmosférica sobre él.

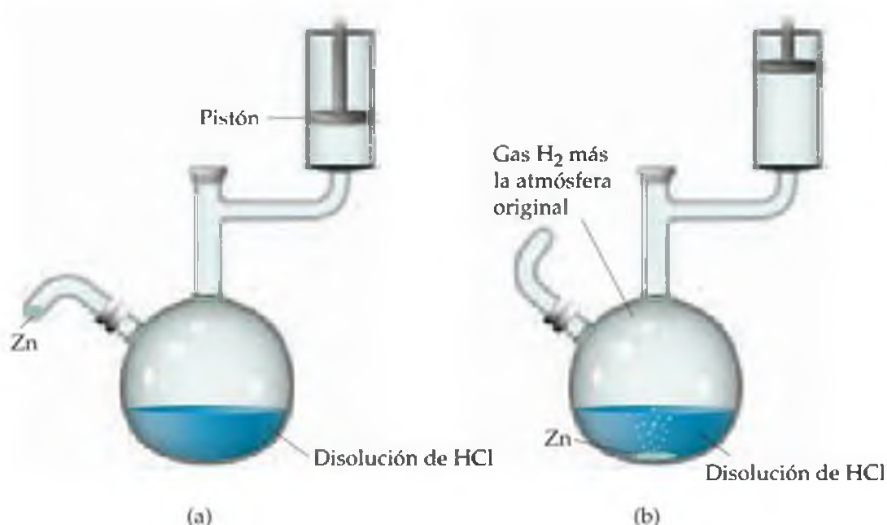
El trabajo involucrado en la expansión o compresión de gases se conoce como **trabajo presión-volumen** (o trabajo P - V). Cuando la presión es constante, como en nuestro ejemplo, el signo y la magnitud del trabajo presión-volumen están dados por

$$w = -P \Delta V \quad [5.7]$$

donde P es la presión y ΔV es el cambio en el volumen del sistema ($\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$). El signo negativo de la ecuación 5.7 es necesario para cumplir con las convenciones de los signos dadas en la tabla 5.1. Por lo tanto, cuando el volumen se expande, ΔV es una cantidad positiva, y w es una cantidad negativa. Es decir, la energía abandona el sistema en forma de trabajo, lo que indica que se trata de trabajo realizado *por* el sistema *sobre* el entorno. Por otra parte, cuando se comprime un gas, ΔV es una cantidad negativa (el volumen disminuye), lo que hace que w sea

► **Figura 5.10** Un sistema que realiza trabajo sobre su entorno.

(a) Aparato para estudiar la reacción de zinc metálico con ácido clorhídrico a presión constante. El pistón es libre de moverse hacia arriba y hacia abajo a través de su cilindro, para mantener una presión constante en el interior del aparato igual a la presión atmosférica. Observe los gránulos de zinc en el brazo en forma de L del lado izquierdo. Cuando se rota este brazo, los gránulos caerán en el recipiente principal y la reacción comenzará. (b) Cuando se agrega zinc a la disolución ácida, se forma gas hidrógeno. Este gas realiza trabajo sobre el entorno, elevando el pistón contra la presión atmosférica, para mantener una presión constante en el interior del recipiente de reacción.



una cantidad positiva. Es decir, la energía entra al sistema en forma de trabajo, lo que indica que el entorno realizó un trabajo sobre el sistema. El cuadro "Un panorama detallado" explica con más detalle el trabajo presión-volumen, pero todo lo que realmente necesita recordar por el momento es la ecuación 5.7, la cual aplica a los procesos que ocurren a una presión constante. En el capítulo 10 consideraremos con más detalle las propiedades de los gases.

PIÉNSELO UN POCO

Si un sistema no cambia su volumen durante el transcurso de un proceso, ¿realiza trabajo presión-volumen?

Una función termodinámica llamada **entalpía** (de la palabra griega *enthalpein*, que significa "calentar") explica el flujo de calor en los procesos que ocurren a presión constante, cuando no se realiza otro tipo de trabajo más que el P - V . La entalpía, la cual denotamos con el símbolo H , es igual a la energía interna más el producto de la presión y el volumen del sistema:

$$H = E + PV \quad [5.8]$$

La entalpía es una función de estado, porque la energía interna, la presión y el volumen son funciones de estado.

Cuando ocurre un cambio a presión constante, el cambio de entalpía, ΔH , está dado por la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P \Delta V \end{aligned} \quad [5.9]$$

Es decir, el cambio de entalpía es igual al cambio de la energía interna más el producto de la presión constante por el cambio de volumen.

Podemos comprender mejor el cambio de entalpía, si recordamos que $\Delta E = q + w$ (Ecuación 5.5) y que el trabajo involucrado en la expansión o compresión de gases es $w = -P \Delta V$. Si en la ecuación 5.9 sustituimos $-w$ por $P \Delta V$, y $q + w$ por ΔE , tenemos

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = (q_p + w) - w = q_p \quad [5.10]$$

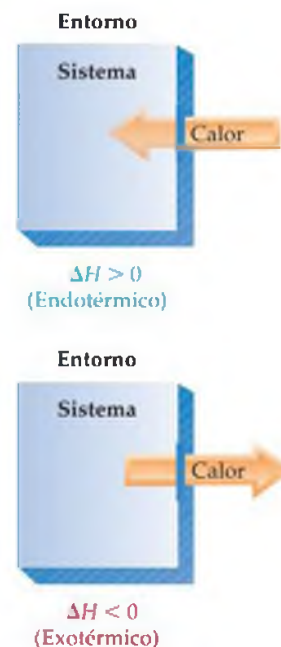
donde el subíndice P del calor, q , enfatiza que los cambios son a presión constante. Entonces, *el cambio de entalpía es igual al calor ganado o perdido a presión constante*. Como q_p es algo que podemos medir o calcular fácilmente, y como muchos de los cambios físicos y químicos que nos interesan ocurren a presión constante, la entalpía es una función más útil que la energía interna. En la mayoría de las reacciones, la diferencia entre ΔH y ΔE es pequeña, porque $P \Delta V$ es pequeña.

Cuando ΔH es positivo (es decir, cuando q_p es positivo), el sistema ha ganado calor de su entorno (Tabla 5.1), lo cual es un proceso endotérmico. Cuando ΔH es negativo, el sistema ha liberado calor hacia el entorno, lo cual es un proceso exotérmico. Estos casos aparecen en la figura 5.11 ▶.

Debido a que H es una función de estado, ΔH (el cual equivale a q_p) sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo ocurre el cambio. A primera vista podría parecer que esta afirmación contradice nuestra explicación anterior de la sección 5.2, en la que dijimos que q no es una función de estado. Sin embargo, no hay contradicción, ya que la relación entre ΔH y calor (q_p) tiene la limitación especial de que sólo se involucra el trabajo P - V y que la presión es constante.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la ventaja de utilizar la entalpía en lugar de la energía interna para describir los cambios de energía en las reacciones?



▲ **Figura 5.11 Procesos endotérmicos y exotérmicos.** (a) Si el sistema absorbe calor (proceso endotérmico), ΔH será positivo ($\Delta H > 0$). (b) Si el sistema pierde calor (proceso exotérmico), ΔH será negativo ($\Delta H < 0$).

En química, nos interesan principalmente dos tipos de trabajo: el trabajo eléctrico y el trabajo mecánico que realizan los gases en expansión. Aquí nos enfocaremos sólo en el último, conocido como trabajo presión-volumen, o P-V. Los gases que se expanden en el cilindro de un motor de automóvil realizan un trabajo P-V sobre el pistón; este trabajo en algún momento hace girar las ruedas. Los gases en expansión de una reacción en un recipiente abierto realizan un trabajo P-V sobre la atmósfera. En un sentido práctico, este trabajo no logra nada, pero debemos tomar en cuenta todo el trabajo, sea útil o no, cuando demos seguimiento a los cambios de energía de un sistema.

Considere un gas confinado en un cilindro con un pistón móvil de área transversal, A (Figura 5.12 ▼). Sobre el pistón actúa una fuerza dirigida hacia abajo, F . La presión, P , sobre el gas es la fuerza por área: $P = F/A$. Asumiremos que el pistón tiene un peso insignificante y que la única presión que actúa sobre él es la presión atmosférica, la cual se debe al peso de la atmósfera terrestre, y que supondremos constante.

Suponga que el gas del cilindro se expande y que el pistón se mueve una distancia Δh . De la ecuación 5.3, la magnitud del tra-

bajo realizado por el sistema es igual a la distancia recorrida por la fuerza que actúa sobre el pistón:

$$\text{Magnitud del trabajo} = \text{fuerza} \times \text{distancia} = F \times \Delta h \quad [5.11]$$

Podemos reacomodar la definición de presión, $P = F/A$, como $F = P \times A$. Además, el cambio de volumen, ΔV , que resulta del movimiento del pistón, es el producto del área transversal del pistón y la distancia que se mueve: $\Delta V = A \times \Delta h$. Si sustituimos lo anterior en la ecuación 5.11, tenemos

$$\begin{aligned} \text{Magnitud del trabajo} &= F \times \Delta h = P \times A \times \Delta h \\ &= P \times \Delta V \end{aligned}$$

Como el sistema (el gas confinado) está realizando un trabajo sobre el entorno, el trabajo es una cantidad negativa:

$$w = -P \Delta V \quad [5.12]$$

Ahora, si el trabajo P-V es el único trabajo que puede realizarse, podemos sustituir la ecuación 5.12 en la ecuación 5.5, para obtener

$$\Delta E = q + w = q - P \Delta V \quad [5.13]$$

Cuando se lleva a cabo una reacción en un recipiente de volumen constante ($\Delta V = 0$), el calor transferido es igual al cambio en la energía interna:

$$\Delta E = q_V \quad (\text{volumen constante}) \quad [5.14]$$

El subíndice V indica que el volumen es constante.

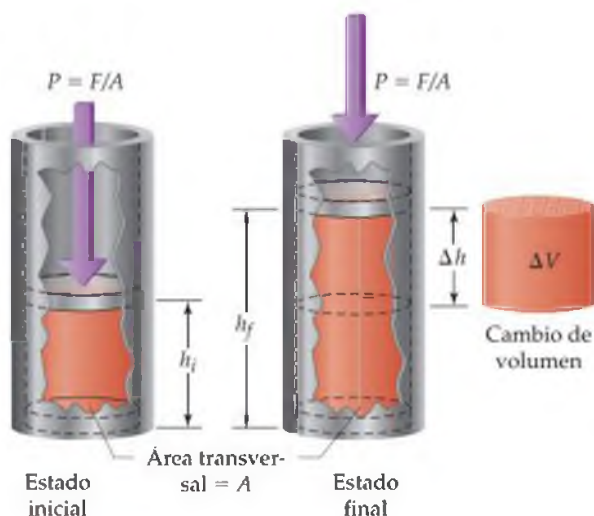
La mayoría de las reacciones se efectúan bajo condiciones de presión constante. En este caso, la ecuación 5.13 se vuelve

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_p - P \Delta V \text{ o} \\ q_p &= \Delta E + P \Delta V \quad (\text{presión constante}) \quad [5.15] \end{aligned}$$

Pero, de acuerdo con la ecuación 5.9, vemos que el lado derecho de la ecuación 5.15 es precisamente el cambio de entalpía bajo condiciones de presión constante. Por lo tanto, $\Delta H = q_p$, como vimos antes en la ecuación 5.10.

En resumen, el cambio en la energía interna es igual al calor ganado o perdido a volumen constante; el cambio en la entalpía es igual al calor ganado o perdido a presión constante. La diferencia entre ΔE y ΔH es la cantidad de trabajo P-V realizado por el sistema, cuando el proceso ocurre a presión constante, $-P \Delta V$. El cambio de volumen que acompaña a muchas reacciones es cercano a cero, lo que hace que $P \Delta V$, y por lo tanto la diferencia entre ΔE y ΔH , sea pequeño. En general resulta satisfactorio utilizar ΔH como la medida de los cambios de energía durante la mayoría de los procesos químicos.

Ejercicios relacionados: 5.33, 5.34, 5.35, 5.36.



▲ **Figura 5.12 Trabajo presión-volumen.** Un pistón que se mueve hacia arriba, expandiendo el volumen del sistema contra una presión externa, P , realiza trabajo sobre el entorno. La cantidad de trabajo realizado por el sistema sobre el entorno es $w = -P \Delta V$.

■ EJERCICIO RESUELTO 5.3 | Cómo determinar el signo de ΔH

Indique el signo del cambio de entalpía, ΔH , en cada uno de los siguientes procesos, los cuales se llevan a cabo bajo condiciones de presión atmosférica, e indique si el proceso es endotérmico o exotérmico: (a) un cubo de hielo se derrite; (b) 1 g de butano (C_4H_{10}) se quema en suficiente oxígeno para lograr una combustión completa y formar CO_2 y H_2O .

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es determinar si ΔH es positivo o negativo en cada proceso. Como cada uno aparentemente ocurre a presión constante, el cambio de entalpía de cada uno de los procesos es igual a la cantidad de calor absorbido o liberado, $\Delta H = q_p$.

Estrategia: Debemos predecir si el calor es absorbido o liberado por el sistema en cada proceso. Los procesos en los que se absorbe calor son endotérmicos y tienen un signo positivo para ΔH ; aquellos en los que se libera calor son exotérmicos y tienen un signo negativo para ΔH .

Resolución: En (a), el agua que forma el cubo de hielo es el sistema. El cubo de hielo absorbe calor del entorno conforme se derrite, por lo que ΔH es positivo y el proceso es endotérmico. En (b), el sistema es 1 g de butano y el oxígeno requerido para quemarlo. La combustión de butano en oxígeno libera calor, por lo que ΔH es negativo y el proceso es exotérmico.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Suponga que confinamos 1 g de butano y suficiente oxígeno para una combustión completa en un cilindro como el de la figura 5.12. El cilindro está perfectamente aislado, por lo que el calor no se puede liberar hacia el entorno. Una chispa inicia la combustión del butano, el cual forma dióxido de carbono y vapor de agua. Si utilizamos este aparato para medir el cambio de entalpía de la reacción, ¿el pistón se elevará, bajará o se mantendrá en la misma posición?

Respuesta: El pistón debe moverse para mantener una presión constante en el cilindro. Los productos contienen más moléculas de gas que los reactivos, como muestra la ecuación balanceada



Como resultado, el pistón se eleva para dar espacio a las moléculas adicionales de gas. Se libera calor, por lo que el pistón también se eleva un poco más para dar acomodo a los gases que se expanden por el incremento en la temperatura.

5.4 ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Debido a que $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$, el cambio de entalpía en una reacción química está dado por la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos:

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad [5.16]$$

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se conoce como **entalpía de reacción**, o simplemente *calor de reacción*, y algunas veces se escribe como ΔH_{rxn} donde “rxn” se utiliza comúnmente para abreviar “reacción”.

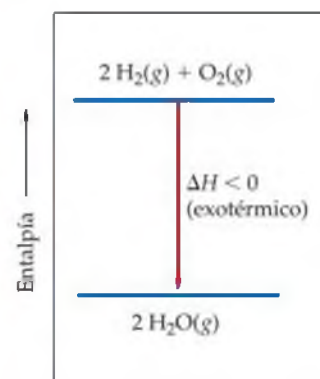
La figura 5.13 muestra la combustión del hidrógeno. Cuando la reacción se controla para que 2 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ hagan combustión para formar 2 moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a presión constante, el sistema libera 483.6 kJ de calor. Podemos resumir esta información como



(a)



(b)



(c)

▲ **Figura 5.13 Reacción exotérmica de hidrógeno con oxígeno.** (a) Se mantiene una vela cerca de un globo lleno de hidrógeno y oxígeno gaseosos. (b) El $\text{H}_2(\text{g})$ se enciende y reacciona con el $\text{O}_2(\text{g})$ para formar $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. La explosión resultante produce una flama de fuego amarillo. El sistema libera calor hacia su entorno. (c) El diagrama de entalpía para esta reacción muestra su carácter exotérmico.

ΔH es negativo, por lo que esta reacción es exotérmica. Observe que ΔH se reporta al final de la ecuación balanceada, sin mencionar explícitamente las cantidades de las sustancias químicas involucradas. En tales casos, los coeficientes de la ecuación balanceada representan el número de moles de los reactivos y productos que producen el cambio de entalpía asociado. Las ecuaciones químicas balanceadas que muestran de esta forma el cambio de entalpía asociado se conocen como *ecuaciones termoquímicas*.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué información resumen los coeficientes de una ecuación termoquímica?



▲ **Figura 5.14** El incendio del dirigible *Hindenburg* lleno de hidrógeno. Esta fotografía fue tomada sólo 22 segundos después de que ocurrió la primera explosión. Esta tragedia, la cual ocurrió en Lakehurst, New Jersey, el 6 de mayo de 1937, hizo que se dejara de utilizar al hidrógeno como gas de flotación en tales naves. Los dirigibles modernos se llenan de helio, el cual no flota tanto como el hidrógeno, pero no es inflamable.

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción también puede representarse en un *diagrama de entalpía* como el que muestra la figura 5.13(c). Debido a que la combustión del $H_2(g)$ es exotérmica, la entalpía de los productos de la reacción es menor que la entalpía de los reactivos. La entalpía del sistema es menor después de la reacción, porque se ha perdido energía en forma de calor liberado hacia el entorno.

La reacción del hidrógeno con oxígeno es altamente exotérmica (ΔH es negativo y tiene una gran magnitud), y ocurre rápidamente una vez que comienza; también puede ocurrir con violencia explosiva, lo que se demuestra con las explosiones desastrosas del dirigible alemán *Hindenburg* en 1937 (Figura 5.14 ◀) y el transbordador espacial *Challenger* en 1986.

Las pautas siguientes nos ayudan cuando se utilizan ecuaciones termoquímicas y diagramas de entalpía:

1. *La entalpía es una propiedad extensiva.* Por lo tanto, la magnitud de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso. Por ejemplo, durante la combustión de metano para formar dióxido de carbono y agua líquida se producen 890 kJ de calor cuando 1 mol de CH_4 se quema en un sistema a presión constante:



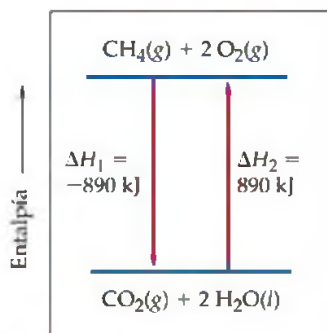
Como la combustión de 1 mol de CH_4 con 2 moles de O_2 libera 890 kJ de calor, la combustión de 2 moles de CH_4 con 4 moles de O_2 liberará el doble de calor, 1780 kJ.

2. *El cambio de entalpía de una reacción es igual en magnitud, pero de signo opuesto, al ΔH de la reacción inversa.* Por ejemplo, si pudiéramos invertir la ecuación 5.18 de tal manera que el $CH_4(g)$ y el $O_2(g)$ se formaran a partir de $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, el ΔH del proceso sería +890 kJ:



Cuando invertimos una reacción, invertimos las funciones de los productos y reactivos. Como resultado, los reactivos de la reacción se vuelven los productos de la reacción inversa, y así sucesivamente. En la ecuación 5.16, podemos ver que al invertir los productos y reactivos conduce a la misma magnitud, pero un cambio de signo para el ΔH_{rxn} . En la figura 5.15 ◀ se diagrama la relación para las ecuaciones 5.18 y 5.19.

3. *El cambio de entalpía de una reacción depende del estado de los reactivos y productos.* Si el producto de la combustión del metano (Ecuación 5.18) fuera H_2O gaseosa en lugar de H_2O líquida, el ΔH_{rxn} sería -802 kJ en lugar de -890 kJ; habría me-



▲ **Figura 5.15** ΔH para una reacción inversa. Al invertir una reacción se modifica el signo, pero no la magnitud, del cambio de entalpía: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.

nos calor disponible para transferirlo hacia el entorno, porque la entalpía del $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ es mayor que la del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Una forma de ver esto es imaginar que el producto es inicialmente agua líquida; ésta debe convertirse en vapor de agua, y la conversión de 2 moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en 2 moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ es un proceso endotérmico que absorbe 88 kJ:



Por lo tanto, es importante especificar los estados de los reactivos y productos en las ecuaciones termoquímicas. Además, en general asumiremos que los reactivos y productos se encuentran a la misma temperatura, 25 °C, a menos que se indique otra cosa.

■ EJERCICIO RESUELTO 5.4 | Cómo relacionar el ΔH con cantidades de reactivos y productos

¿Cuánto calor se libera cuando 4.50 g de gas metano se queman en un sistema a presión constante? (Utilice la información dada en la ecuación 5.18).

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es utilizar una ecuación termoquímica para calcular el calor producido cuando se quema una cantidad específica de gas metano. De acuerdo con la ecuación 5.18, el sistema libera 890 kJ de calor, cuando se quema 1 mol de CH_4 a presión constante ($\Delta H = -890 \text{ kJ}$).

Estrategia: La ecuación 5.18 nos proporciona un factor de conversión estequiométrico: 1 mol de $\text{CH}_4 = -890 \text{ kJ}$. Por lo tanto, podemos convertir moles de CH_4 a kJ de energía. Sin embargo, primero debemos convertir gramos de CH_4 a moles de CH_4 . Entonces, la secuencia de conversión es gramos de CH_4 (conocidos) $\rightarrow$ moles $\text{CH}_4 \rightarrow$ kJ (incógnita por encontrar).

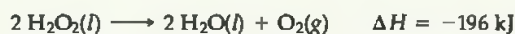
Resolución: Si sumamos los pesos atómicos de C y 4 H, tenemos que 1 mol de $\text{CH}_4 = 16.0 \text{ g}$ de CH_4 . Podemos utilizar los factores de conversión adecuados para convertir gramos de CH_4 a moles de CH_4 a kilojoules:

$$\text{Calor} = (4.50 \text{ g CH}_4) \left(\frac{1 \text{ mol CH}_4}{16.0 \text{ g CH}_4} \right) \left(\frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} \right) = -250 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que el sistema liberó 250 kJ hacia el entorno.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El peróxido de hidrógeno puede descomponerse en agua y oxígeno, mediante la siguiente reacción:



Calcule el valor de q cuando 5.00 g de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ se descomponen a presión constante.

Respuesta: -14.4 kJ .

En muchas situaciones es valioso conocer el cambio de entalpía asociado con un proceso químico dado. Como veremos en las siguientes secciones, ΔH puede determinarse directamente por experimentación, o calculado a partir de cambios conocidos de entalpía de otras reacciones, a través de la primera ley de la termodinámica.

5.5 CALORIMETRÍA

El valor de ΔH puede determinarse experimentalmente, midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante. En general, podemos determinar la magnitud del flujo de calor, midiendo la magnitud del cambio de temperatura que produce el flujo de calor. La medición del flujo de calor se conoce como **calorimetría**; un dispositivo que se utiliza para medir el flujo de calor es el **calorímetro**.

Capacidad calorífica y calor específico

Entre más calor gana un objeto, más caliente se pone. Todas las sustancias cambian de temperatura cuando se les calienta, pero la magnitud del cambio de temperatura producido por una cantidad dada de calor, varía de sustancia a sustancia.

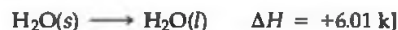
Si sostiene un ladrillo en el aire y lo suelta, éste caerá debido a que la fuerza de gravedad lo atrae hacia la Tierra. Un proceso que presenta condiciones termodinámicas favorables para que ocurra, como cuando cae un ladrillo, se conoce como *proceso espontáneo*. Un proceso espontáneo puede ser rápido o lento. La velocidad no es cuestión de la termodinámica.

Muchos procesos químicos tienen condiciones termodinámicas favorables, o son espontáneos. Con “espontáneo” no queremos decir que la reacción formará productos sin intervención alguna; podría darse el caso, pero generalmente es necesario suministrar cierta energía para que el proceso inicie. El cambio de entalpía de una reacción nos da una idea sobre la probabilidad de que la reacción sea espontánea. Por ejemplo, la combustión de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, es un proceso altamente exotérmico:



El hidrógeno y el oxígeno gaseosos pueden coexistir en un volumen indefinidamente sin que se observe alguna reacción apreciable, como en la figura 5.13(a). Sin embargo, una vez que se inicia, la energía rápidamente se transfiere desde el sistema (los reactivos) hacia el entorno. Cuando la reacción procede, se liberan grandes cantidades de calor, lo que incrementa bastante la temperatura de los reactivos y productos. El sistema después pierde entalpía por la transferencia de calor hacia el entorno. (Recuerde que la primera ley de la termodinámica indica que la energía total del sistema más la del entorno no cambiará; la energía se conserva).

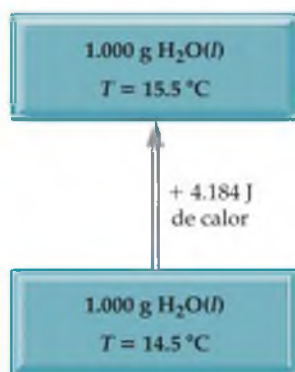
Sin embargo, el cambio de entalpía no es la única consideración para definir la espontaneidad de las reacciones, y tampoco es una guía infalible. Por ejemplo, la fusión del hielo es un proceso endotérmico:



Aunque este proceso es endotérmico, es espontáneo a temperaturas superiores al punto de congelación del agua (0°C). El proceso inverso, el congelamiento del agua para formar hielo, es espontáneo a temperaturas por debajo de los 0°C . Por lo tanto, sabemos que el hielo se fundirá a temperatura ambiente, y que el agua que se coloca en un congelador a -20°C se volverá hielo. Ambos procesos son espontáneos bajo condiciones distintas, aunque sean el inverso uno del otro. En el capítulo 19 abordaremos la espontaneidad de los procesos con mayor detenimiento. Veremos por qué un proceso puede ser espontáneo a una temperatura, pero no a otra, como en el caso de la conversión de agua en hielo.

Sin embargo, a pesar de estos complicados factores, debe enfocarse su atención a los cambios de entalpía de las reacciones. Como una observación general, cuando el cambio de entalpía es grande, éste es el factor dominante para determinar la espontaneidad. Entonces, las reacciones cuyo ΔH es *grande y negativo*, tienden a ser espontáneas. Las reacciones cuyo ΔH es *grande y positivo* tienden a ser espontáneas sólo en la dirección inversa. La entalpía de una reacción puede estimarse de varias formas. A partir de estas estimaciones, puede predecirse la probabilidad de que la reacción tenga condiciones termodinámicas favorables.

Ejercicios relacionados: 5.45, 5.46.



▲ **Figura 5.16 Calor específico del agua.** El calor específico indica la cantidad de calor que debe añadirse a un gramo de una sustancia para elevar su temperatura en 1 K (o 1°C). El calor específico puede variar ligeramente con la temperatura, por lo que para mediciones precisas se especifica la temperatura. El calor específico del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 14.5°C es de $4.184 \text{ J/g}\cdot\text{K}$; la adición de 4.184 J de calor a 1 g de agua líquida a esta temperatura, hace que ésta se eleve a 15.5°C . Esta cantidad de energía define a la caloría: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$.

El cambio de temperatura que experimenta un objeto cuando absorbe cierta cantidad de calor se determina mediante su **capacidad calorífica**, C . La capacidad calorífica de un objeto es la cantidad de calor requerido para elevar su temperatura 1 K (o 1°C). A mayor capacidad calorífica, mayor calor requerido para producir un incremento dado en la temperatura.

En el caso de sustancias puras, la capacidad calorífica generalmente está dada para una cantidad específica de sustancia. La capacidad calorífica de un mol de una sustancia se conoce como su **capacidad calorífica molar**, C_m . La capacidad calorífica de un gramo de una sustancia se conoce como **capacidad calorífica específica**, o simplemente como **calor específico** (Figura 5.16 ▲). El calor específico C_e de una sustancia, puede determinarse experimentalmente, midiendo el cambio de temperatura, ΔT , que experimenta una masa conocida, m , de la sustancia, cuando gana o pierde una cantidad específica de calor, q :

$$\text{Calor específico} = \frac{(\text{cantidad de calor transferido})}{(\text{gramos de sustancia}) \times (\text{cambio de temperatura})}$$

$$C_e = \frac{q}{m \times \Delta T} \quad [5.21]$$

Por ejemplo, se requieren 209 kJ para aumentar la temperatura de 50.0 g de agua en 1.00 K . Por lo tanto, el calor específico del agua es

$$C_e = \frac{209 \text{ J}}{(50.0 \text{ g})(1.00 \text{ K})} = 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$$

Un cambio de temperatura en kelvin es igual, en magnitud, al cambio de temperatura en grados Celsius: ΔT en $\text{K} = \Delta T$ en $^\circ\text{C}$. (Sección 1.4) Cuando la muestra

TABLA 5.2 ■ Calores específicos de algunas sustancias a 298 K

Elementos		Compuestos	
Sustancia	Calor específico (J/g·K)	Sustancia	Calor específico (J/g·K)
N ₂ (g)	1.04	H ₂ O(l)	4.18
Al(s)	0.90	CH ₄ (g)	2.20
Fe(s)	0.45	CO ₂ (g)	0.84
Hg(l)	0.14	CaCO ₃ (s)	0.82

gana calor (q positivo), su temperatura aumenta (ΔT positivo). Si reacomodamos la ecuación 5.21, obtenemos

$$q = C_e \times m \times \Delta T \quad [5.22]$$

Por lo tanto, podemos calcular la cantidad de calor que una sustancia ha ganado o perdido, utilizando su calor específico junto con la masa medida y el cambio de temperatura.

La tabla 5.2▲ lista los calores específicos de varias sustancias. Observe que el calor específico del agua líquida es mayor que los de otras sustancias listadas. Por ejemplo, es aproximadamente cinco veces más grande que el del aluminio metálico. El alto calor específico del agua afecta el clima de la Tierra, porque hace que la temperatura de los océanos sea relativamente resistente al cambio. También es muy importante para mantener una temperatura constante en nuestro cuerpo, como veremos más adelante en el cuadro “La química y la vida” de este capítulo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál sustancia de la tabla 5.2 experimentará el cambio de temperatura más grande, cuando la misma masa de cada sustancia absorbe la misma cantidad de calor?

■ EJERCICIO RESUELTO 5.5 | Cómo relacionar el calor, cambio de temperatura y capacidad calorífica

(a) ¿Cuánto calor se necesita para calentar 250 g de agua (aproximadamente 1 taza) de 22 °C (alrededor de la temperatura ambiente) hasta casi su punto de ebullición, 98 °C? El calor específico del agua es 4.18 J/g·K. (b) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua?

SOLUCIÓN

Análisis: En el inciso (a) debemos encontrar la cantidad de calor (q) necesaria para calentar el agua, dada la masa de agua (m), su cambio de temperatura (ΔT) y su calor específico (C_e). En el inciso (b) debemos calcular la capacidad calorífica molar (capacidad calorífica por mol, C_m) del agua, a partir de su calor específico (capacidad calorífica por gramo).

Estrategia: (a) Dado m , y ΔT , podemos calcular la cantidad de calor, q , por medio de la ecuación 5.22. (b) Podemos utilizar la masa molar del agua y el análisis dimensional para convertir la capacidad calorífica por gramo a capacidad calorífica por mol.

Resolución:

(a) El agua experimenta un cambio de temperatura de

$$\Delta T = 98\text{ °C} - 22\text{ °C} = 76\text{ °C} = 76\text{ K}$$

Utilizando la ecuación 5.22, tenemos

$$\begin{aligned} q &= C \times m \times \Delta T \\ &= (4.18\text{ J/g·K})(250\text{ g})(76\text{ K}) = 7.9 \times 10^4\text{ J} \end{aligned}$$

(b) La capacidad calorífica molar es la capacidad calorífica de un mol de sustancia. Utilizando los pesos atómicos del hidrógeno y el oxígeno, tenemos

$$1\text{ mol H}_2\text{O} = 18.0\text{ g H}_2\text{O}$$

A partir del calor específico dado en el inciso 8a), tenemos

$$C_m = \left(4.18 \frac{\text{J}}{\text{g·K}} \right) \left(\frac{18.0\text{ g}}{1\text{ mol}} \right) = 75.2\text{ J/mol·K}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) En algunas casas con calefacción solar, se utilizan grandes lechos de roca para el almacenamiento de calor. Suponga que el calor específico de las rocas es de 0.82 J/g·K. Calcule la cantidad de calor absorbida por 50.0 kg de rocas, si su temperatura aumenta en 12.0 °C. (b) ¿Qué cambio de temperatura experimentarían estas rocas, si emitirían 450 kJ de calor?

Respuestas: (a) $4.9 \times 10^5\text{ J}$, (b) Una disminución de 11 K = 11 °C.



▲ **Figura 5.17** Calorímetro del tipo de vasos de café. Aparato sencillo que se utiliza para medir el calor que acompaña a las reacciones a presión constante.

Calorimetría a presión constante

Las técnicas y equipo empleado en calorimetría dependen de la naturaleza del proceso en estudio. Para muchas reacciones, tal como las que ocurren en disolución, es fácil controlar la presión y medir directamente el ΔH . (Recuerde que $\Delta H = q_p$). Aunque los calorímetros utilizados para trabajos muy precisos son instrumentos de precisión, un calorímetro muy sencillo es el del tipo de "vasos de café", como el que muestra la figura 5.17 ◀, se utiliza con frecuencia en laboratorios de química general para ilustrar los principios de la calorimetría. Debido a que el calorímetro no está sellado, la reacción ocurre bajo la presión constante de la atmósfera.

En este caso, no hay una barrera física entre el sistema y el entorno. Los reactivos y productos de la reacción son el sistema, y el agua en la que se disuelven y el calorímetro forman parte del entorno. Si asumimos que el calorímetro evita perfectamente la ganancia o pérdida de calor de la disolución, el calor ganado por la disolución debe producirse por la reacción química en estudio. En otras palabras, el calor producido por la reacción, q_{rxn} , es completamente absorbido por la disolución, y no escapa del calorímetro. (También suponemos que el calorímetro mismo no absorbe el calor. En el caso del calorímetro del tipo de vasos de café, ésta es una aproximación razonable ya que el calorímetro tiene una conductividad térmica y una capacidad calorífica muy bajas). En una reacción exotérmica, el calor lo "pierde" la reacción y lo "gana" la disolución, por lo que la temperatura de la disolución aumenta. Lo opuesto ocurre en una reacción endotérmica. El calor ganado por la disolución, q_{disoln} , es por lo tanto igual en magnitud al q_{rxn} pero opuesto en signo: $q_{disoln} = -q_{rxn}$. El valor de q_{disoln} se calcula fácilmente a partir de la masa de la disolución, su calor específico, y el cambio de temperatura:

$$q_{disoln} = (\text{calor específico de la disolución}) \times (\text{gramos de disolución}) \times \Delta T = -q_{rxn} \quad [5.23]$$

En disoluciones acuosas diluidas, el calor específico de la disolución será aproximadamente el mismo que el del agua, 4.18 J/g·K.

La ecuación 5.23 nos permite calcular el q_{rxn} a partir del cambio de temperatura de la disolución en la que ocurre la reacción. Un incremento de temperatura ($\Delta T > 0$) significa que la reacción es exotérmica ($q_{rxn} < 0$).

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Cómo se relacionan los cambios de energía de un sistema y su entorno? (b) ¿Cómo se relaciona el calor ganado o perdido por un sistema con el calor ganado o perdido por su entorno?

■ EJERCICIO RESUELTO 5.6 | Cómo medir el ΔH utilizando un calorímetro del tipo de vasos de café

Cuando un estudiante mezcla 50 mL de HCl 1.0 M y 50 mL de NaOH 1.0 M en un calorímetro del tipo de vasos de café, la temperatura de la disolución resultante se eleva de 21.0 a 27.5 °C. Calcule el cambio de entalpía para la reacción en kJ/mol de HCl, suponiendo que el calorímetro pierde sólo una cantidad insignificante de calor, que el volumen total de la disolución es de 100 mL, que su densidad es 1.0 g/mL y que su calor específico es 4.18 J/g·K.

SOLUCIÓN

Análisis: Mezclar disoluciones de HCl y NaOH da como resultado una reacción ácido-base:



Necesitamos calcular el calor producido por mol de HCl, dado el incremento de temperatura de la disolución, el número de moles de HCl y NaOH involucrado, y la densidad y calor específico de la disolución.

Estrategia: El calor total producido puede calcularse utilizando la ecuación 5.23. El número de moles de HCl consumido en la reacción debe calcularse a partir del volumen y molaridad de esta sustancia, y después utilizar esta cantidad para determinar el calor producido por mol de HCl.

Resolución:

Como el volumen total de la disolución es de 100 mL, su masa es

$$(100 \text{ mL})(1.0 \text{ g/mL}) = 100 \text{ g}$$

El cambio de temperatura es

$$\Delta T = 27.5^\circ\text{C} - 21.0^\circ\text{C} = 6.5^\circ\text{C} = 6.5 \text{ K}$$

Si utilizamos la ecuación 5.23, tenemos

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -C_e \times m \times \Delta T \\ &= -(4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K})(100 \text{ g})(6.5 \text{ K}) = -2.7 \times 10^3 \text{ J} = -2.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Debido a que el proceso ocurre a presión constante,

$$\Delta H = q_p = -2.7 \text{ kJ}$$

Para expresar el cambio de entalpía en base molar, utilizamos el hecho de que el número de moles de HCl está dado por el producto de los respectivos volúmenes de la disolución (50 mL = 0.050 L) y las concentraciones (1.0 M = 1.0 mol/L):

$$(0.050 \text{ L})(1.0 \text{ mol/L}) = 0.050 \text{ mol}$$

Por lo tanto, el cambio de entalpía por mol de HCl es

$$\Delta H = -2.7 \text{ kJ}/0.050 \text{ mol} = -54 \text{ kJ/mol}$$

Comprobación: ΔH es negativo (exotérmico), lo que se espera de la reacción de un ácido con una base, y que es evidente por el hecho de que la reacción ocasiona que la temperatura de la disolución aumente. La magnitud molar del calor producido, parece razonable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando se mezclan 50.0 mL de AgNO_3 0.100 M y 50.0 mL de HCl 0.100 M en un calorímetro a presión constante, la temperatura de la mezcla aumenta de 22.30 a 23.11 $^\circ\text{C}$. El aumento de temperatura se debe a la siguiente reacción:



Calcule el ΔH para esta reacción en kJ/mol de AgNO_3 , suponiendo que la disolución combinada tiene una masa de 100.0 g y un calor específico de 4.18 J/g $^\circ\text{C}$.

Respuesta: $-68,000 \text{ J/mol} = -68 \text{ kJ/mol}$.

Bomba calorimétrica (calorimetría a volumen constante)

Uno de los tipos de reacción más importante, estudiado mediante la calorimetría es la combustión, en la que un compuesto (por lo general uno orgánico) reacciona completamente con oxígeno en exceso. (Sección 3.2) Es más conveniente estudiar las reacciones de combustión utilizando una **bomba calorimétrica**, un dispositivo que aparece esquemáticamente en la figura 5.18. La sustancia por estudiar se coloca en una pequeña taza dentro de un recipiente hermético llamado *bomba*. La bomba, la cual está diseñada para soportar altas presiones; tiene una válvula de entrada para agregar oxígeno, y contactos eléctricos para iniciar la combustión. Una vez que la muestra se coloca en la bomba, ésta se sella y se presuriza con oxígeno. Después se coloca en el calorímetro, el cual es básicamente un recipiente aislado, que se cubre con una cantidad exactamente medida de agua. Cuando todos los componentes que se encuentran en el calorímetro llegan a la misma temperatura, la reacción de combustión es iniciada por el paso de una corriente eléctrica a través de un delgado alambre que está en contacto con la muestra. Cuando el alambre se calienta lo suficiente, la muestra se enciende.

Cuando la reacción de combustión ocurre, se libera calor. Este calor es absorbido por el contenido del calorímetro, lo que ocasiona un aumento en la temperatura del agua. Esta temperatura se mide cuidadosamente antes y después de la reacción, cuando el contenido del calorímetro ha alcanzado una temperatura uniforme.

Para calcular el calor de combustión a partir del incremento de temperatura medido en la bomba calorimétrica, debemos saber la capacidad calorífica total del calorímetro, C_{cal} . Esta cantidad se determina quemando una muestra que libere una cantidad conocida de calor, y midiendo el cambio de temperatura resultante. Por ejemplo, la combustión de 1 g exacto de ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, en una bomba calorimétrica produce 26.38 kJ de calor. Suponga que 1.00 g de ácido benzoico se quema en un calorímetro, y éste aumenta la temperatura en 4.857 $^\circ\text{C}$. La capacidad calorífica del calorímetro entonces está dada por $C_{\text{cal}} = 26.38 \text{ kJ}/4.857^\circ\text{C} = 5.431 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$. Una vez que sabemos el valor de C_{cal} , podemos medir los cambios de temperatura producidos por otras reacciones, y a partir de éstas podemos calcular el calor liberado en la reacción, q_{rxn} :

$$q_{\text{rxn}} = -C_{\text{cal}} \times \Delta T \quad [5.24]$$

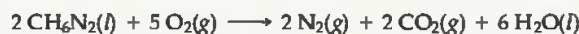


Figura 5.18 Bomba calorimétrica.

Este dispositivo se utiliza para medir el calor que acompaña a una reacción de combustión a volumen constante.

EJERCICIO RESUELTO 5.7 Medición del q_{rxn} mediante una bomba calorimétrica

La metilhidracina (CH_6N_2) se utiliza como combustible líquido para cohetes. La combustión de la metilhidracina con oxígeno produce $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:



Cuando 4.00 g de metilhidracina se queman en una bomba calorimétrica, la temperatura del calorímetro aumenta de 25.00 a 39.50 °C. En un experimento independiente, se determinó que la capacidad calorífica del calorímetro es 7.794 kJ/°C. Calcule el calor de la reacción de combustión de un mol de CH_6N_2 .

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el cambio de temperatura y la capacidad calorífica total del calorímetro. También tenemos la cantidad de reactivo quemado. Nuestro objetivo es calcular el cambio de entalpía por mol para el reactivo en combustión.

Estrategia: Primero calculamos el calor liberado en la combustión de la muestra de 4.00 g. Después convertiremos este calor a una cantidad molar.

Resolución:

Para la combustión de 4.00 g de una muestra de metilhidracina, el cambio de temperatura del calorímetro es

$$\Delta T = (39.50^\circ\text{C} - 25.00^\circ\text{C}) = 14.50^\circ\text{C}$$

Podemos utilizar ΔT y el valor de C_{cal} para calcular el calor de reacción (Ecuación 5.24):

$$q_{\text{rxn}} = -C_{\text{cal}} \times \Delta T = -(7.794 \text{ kJ}/^\circ\text{C})(14.50^\circ\text{C}) = -113.0 \text{ kJ}$$

Podemos convertir fácilmente este valor al calor de reacción para un mol de CH_6N_2 :

$$\left(\frac{-113.0 \text{ kJ}}{4.00 \text{ g CH}_6\text{N}_2} \right) \times \left(\frac{46.1 \text{ g CH}_6\text{N}_2}{1 \text{ mol CH}_6\text{N}_2} \right) = -1.30 \times 10^3 \text{ kJ/mol CH}_6\text{N}_2$$

Comprobación: Las unidades se cancelan adecuadamente, y el signo de la respuesta es negativo, como debe ser en una reacción exotérmica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 0.5865 g de ácido láctico ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) se quema en un calorímetro cuya capacidad calorífica es 4.812 kJ/°C. La temperatura aumenta de 23.10 a 24.95 °C. Calcule el calor de combustión del ácido láctico (a) por gramo, y (b) por mol.

Respuestas: (a) -15.2 kJ/g, (b) -1370 kJ/mol.

Debido a que las reacciones en una bomba calorimétrica se llevan a cabo bajo condiciones de volumen constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía interna, ΔE , y no al cambio de entalpía, ΔH (Ecuación 5.14). Sin embargo, para la mayoría de las reacciones, la diferencia entre ΔE y ΔH es muy pequeña. Para la reacción que explicamos en el Ejercicio resuelto 5.7, por ejemplo, la diferencia entre ΔE y ΔH es de aproximadamente 1 kJ/mol, una diferencia de menos del 0.1%. Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de ΔH , y éstos forman la base de las tablas de cambio de entalpía que veremos en las siguientes secciones. Sin embargo, no es necesario ocuparnos de cómo se realizan estas pequeñas correcciones.

5.6 LEY DE HESS

Se han medido y tabulado muchas entalpías de reacción. En esta sección y en la siguiente veremos que frecuentemente es posible calcular el ΔH de una reacción, a partir de los valores tabulados del ΔH de otras reacciones. Por lo tanto, no es necesario realizar mediciones calorimétricas para todas las reacciones.

Como la entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía, ΔH , asociado con cualquier proceso químico sólo depende de la cantidad de materia que experimenta un cambio, y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y del estado final de los productos. Esto significa que, ya sea que una cierta reacción se lleve a cabo en una o en varias etapas, la suma de los cambios de entalpía asociados con las etapas individuales, debe ser la misma que el cambio de entalpía asociado con el proceso de una sola etapa. Como un ejemplo, podemos considerar que la combustión del gas metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y agua líquida, puede

La química y la vida

REGULACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL CUERPO HUMANO

Para la mayoría de nosotros, la pregunta “¿tienes fiebre?” fue uno de nuestros primeros contactos con el diagnóstico médico. De hecho, una desviación en la temperatura corporal de tan sólo unos cuantos grados, indica que algo anda mal. Es probable que en el laboratorio haya intentado mantener una disolución a temperatura constante, sólo para descubrir lo difícil que esto puede ser. Sin embargo, nuestro cuerpo logra mantener una temperatura casi constante, a pesar de las diversas variaciones del clima, de los niveles de actividad física y de los periodos de alta actividad metabólica (como después de una comida). ¿Cómo logra el cuerpo humano realizar esta tarea, y cómo se relaciona con algunos temas que hemos analizado en este capítulo?

Mantener una temperatura casi constante es una de las funciones fisiológicas primarias del cuerpo humano. La temperatura corporal normal en general se encuentra en el intervalo de los 35.8 a 37.2 °C (96.5–99 °F). Este reducido intervalo de temperatura es esencial para el buen funcionamiento de los músculos, y para controlar la velocidad de las reacciones bioquímicas del cuerpo. En el capítulo 14 aprenderá más acerca de los efectos de la temperatura sobre las velocidades de reacción.

Una parte del tallo encefálico humano, llamado *hipotálamo*, regula la temperatura. El hipotálamo actúa como un termostato para la temperatura corporal. Cuando esta temperatura se eleva por arriba del límite superior del intervalo normal, el hipotálamo acciona mecanismos para bajar la temperatura. De igual manera acciona mecanismos para elevar la temperatura, si la temperatura corporal desciende demasiado.

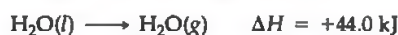
Para comprender cualitativamente cómo operan los mecanismos de calentamiento y enfriamiento del cuerpo, podemos ver al cuerpo como un sistema termodinámico. El cuerpo aumenta su contenido de energía interna mediante la ingesta de alimentos del entorno. ∞ (Sección 5.8) Los alimentos, como la glucosa (C₆H₁₂O₆), se metabolizan en un proceso que es esencialmente una oxidación controlada de CO₂ y H₂O:



$$\Delta H = -2803 \text{ kJ}$$

Aproximadamente el 40% de la energía producida, se utiliza en última instancia para realizar trabajo en forma de contracciones musculares y de actividad celular nerviosa. La energía restante se libera como calor, parte del cual se utiliza para mantener la temperatura corporal. Cuando el cuerpo produce demasiado calor, como en ocasiones sucede cuando se realiza un ejercicio físico intenso, éste disipa el exceso hacia el entorno.

El calor se transfiere del cuerpo hacia el entorno primordialmente por *radiación*, *convección* y *evaporación*. La radiación es la pérdida directa de calor del cuerpo hacia un entorno más frío, de manera parecida a como una estufa irradia calor hacia su entorno. La convección es la pérdida de calor en virtud del calentamiento del aire que está en contacto con el cuerpo. El aire calentado se eleva y es sustituido por aire más frío, y el proceso continúa. La ropa térmica, la cual generalmente consiste en capas de material aislante con “aire muerto” entre ellas, disminuye la pérdida de calor por convección en un clima frío. El enfriamiento por evaporación ocurre cuando las glándulas sudoríparas provocan la transpiración en la superficie de la piel. Se elimina calor del cuerpo cuando el sudor se evapora hacia el entorno. El sudor es básicamente agua, por lo que el proceso involucrado es la conversión endotérmica de agua líquida en vapor de agua:



La velocidad con que ocurre el enfriamiento por evaporación disminuye conforme se incrementa la humedad atmosférica, por lo que mucha gente parece más sudorosa y sentirse más incómoda en días calientes y húmedos.

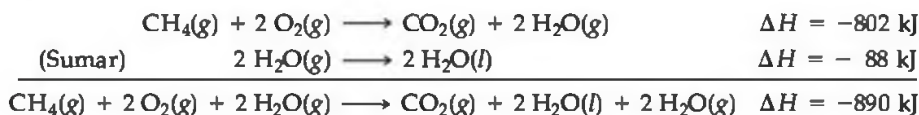
Cuando el hipotálamo percibe que la temperatura corporal se ha elevado demasiado, éste aumenta la pérdida de calor del cuerpo de dos formas principales. Primero, incrementa el flujo de sangre cerca de la superficie de la piel, lo que permite que aumente el enfriamiento por radiación y convección. El aspecto “sonrojado” de una persona acalorada es el resultado de este incremento de flujo sanguíneo por debajo de la superficie de la piel. Segundo, el hipotálamo estimula la secreción de sudor de las glándulas sudoríparas, lo cual aumenta el enfriamiento por evaporación. Durante los periodos de actividad extrema, la cantidad de líquido secretado en la transpiración puede ser tan elevado como de 2 a 4 litros por hora. Como resultado, el cuerpo debe reabastecerse de agua durante estos periodos (Figura 5.19 ♥). Si el cuerpo pierde demasiado fluido a través de la transpiración, no será capaz de autoenfriarse y el volumen de sangre disminuirá, lo que puede provocar *agotamiento por calor* o algo más serio y potencialmente fatal como un *golpe de calor*, durante el cual la temperatura corporal puede elevarse entre 41 y 45 °C (106–113 °F). Por otra parte, reabastecer al cuerpo de agua sin reabastecerlo de los electrolitos perdidos durante la transpiración, también puede provocar serios problemas como los que señalamos en el cuadro “La química y la vida” de la sección 4.5.

Cuando la temperatura corporal desciende demasiado, el hipotálamo disminuye el flujo de sangre hacia la superficie de la piel, con lo que disminuye la pérdida de calor. También acciona pequeñas contracciones involuntarias de los músculos; las reacciones bioquímicas que generan la energía para hacer este trabajo también generan más calentamiento del cuerpo. Cuando estas contracciones se vuelven suficientemente prolongadas, como cuando sentimos escalofrío, el cuerpo *tirit*. Si el cuerpo no es capaz de mantener una temperatura por arriba de los 35 °C (95 °F), puede presentarse una condición muy peligrosa llamada *hipotermia*.



▲ **Figura 5.19 Maratonista bebiendo agua.** Los corredores deben reponer continuamente el agua que su cuerpo pierde a través de la transpiración.

considerarse que ocurre en dos etapas: (1) la combustión de $\text{CH}_4(\text{g})$ para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y vapor de agua, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, y (2) la condensación del vapor de agua para formar agua líquida, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. El cambio de entalpía de todo el proceso es simplemente la suma de los cambios de entalpía de las dos etapas:



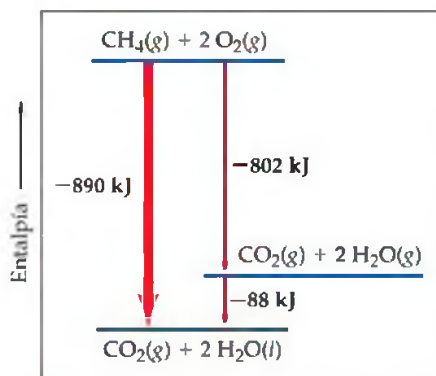
La ecuación neta es



Para obtener la ecuación neta, la suma de los reactivos de las dos ecuaciones se coloca de un lado de la flecha, y la suma de los productos del otro lado. Debido a que $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ aparece en ambos lados, puede cancelarse como una cantidad algebraica que aparece en ambos lados de un signo de igual. La figura 5.20 ◀ compara la reacción de dos etapas con la reacción directa.

La ley de Hess establece que si una reacción se realiza en varias etapas, el ΔH de la reacción completa será igual a la suma de los cambios de entalpía de las etapas individuales. El cambio de entalpía global del proceso es independiente del número de etapas, o de la naturaleza particular de la trayectoria que siga la reacción. Este principio es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado y, por lo tanto, ΔH es independiente de la trayectoria entre los estados inicial y final. Entonces, podemos calcular el ΔH de cualquier proceso, siempre y cuando encontremos una trayectoria para la cual se conozca el ΔH de cada etapa. Esto significa que un número relativamente pequeño de mediciones experimentales puede utilizarse para calcular el ΔH de un gran número de reacciones diferentes.

La ley de Hess es un medio útil para calcular cambios de energía que son difíciles de medir directamente. Por ejemplo, es imposible medir directamente la entalpía de la combustión de carbono para formar monóxido de carbono. La combustión de 1 mol de carbono con 0.5 mol de O_2 produce tanto CO como CO_2 , y deja parte del carbono sin reaccionar. Sin embargo, el carbono sólido y el monóxido de carbono pueden quemarse por completo en O_2 para producir CO_2 . Podemos utilizar los cambios de entalpía de estas reacciones para calcular el calor de combustión de C a CO , como veremos en el Ejercicio resuelto 5.8.



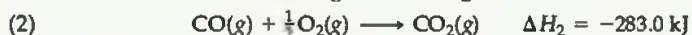
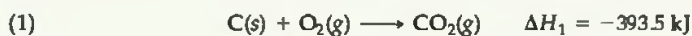
▲ **Figura 5.20** Diagrama de entalpía que compara un proceso de una etapa con uno de dos etapas para una reacción. El cambio de entalpía de la reacción directa del lado izquierdo, es igual a la suma de las dos etapas de la derecha. Es decir, el ΔH de la reacción completa es igual a la suma de los valores de ΔH de las dos etapas que se muestran.

PIÉNSELO UN POCO

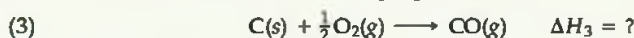
¿Qué efecto tienen los siguientes cambios sobre el ΔH de una reacción (a) invertir la reacción, (b) multiplicar los coeficientes por 2?

■ EJERCICIO RESUELTO 5.8 | Uso de la ley de Hess para calcular el ΔH

La entalpía de reacción para la combustión de C en CO_2 es -393.5 kJ/mol de C , y la entalpía para la combustión de CO en CO_2 es -283.0 kJ/mol de CO :



Utilizando estos datos, calcule la entalpía para la combustión de C en CO :

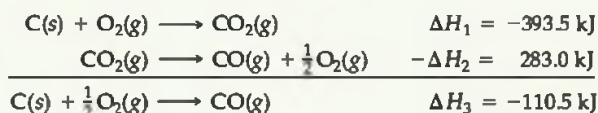


SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos dos ecuaciones termoquímicas, y nuestro objetivo es combinarlas de tal forma que obtengamos la tercera ecuación y su cambio de entalpía.

Estrategia: Utilizaremos la ley de Hess. Para hacerlo, primero observamos el número de moles de las sustancias entre los reactivos y productos de la ecuación objetivo, (3). Después manipulamos las ecuaciones (1) y (2) para obtener el mismo número de moles de estas sustancias, de tal manera que cuando se sumen las ecuaciones resultantes, obtenemos la ecuación objetivo. Al mismo tiempo, damos seguimiento a los cambios de entalpía, los cuales sumamos.

Resolución: Para utilizar las ecuaciones (1) y (2), las acomodamos de tal forma que el C(s) se encuentre del lado de los reactivos y el CO(g) del lado de los productos, como en la reacción objetivo, ecuación (3). Como la ecuación (1) tiene al C(s) como reactivo, podemos utilizar esa ecuación tal como está. Sin embargo, necesitamos invertir la ecuación (2), para que CO(g) sea un producto. Recuerde que cuando las reacciones se invierten, el signo de ΔH se invierte. Acomodamos las dos ecuaciones, de tal manera que puedan sumarse para obtener la ecuación deseada:

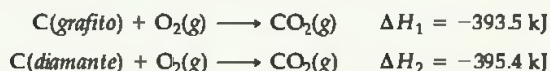


Cuando sumamos las dos ecuaciones, el CO₂(g) aparece en ambos lados de la flecha, y por lo tanto se cancela. De igual manera, el $\frac{1}{2}$ O₂(g) se elimina de cada lado.

Comentario: Algunas veces es útil añadir subíndices a los cambios de entalpía, como lo hemos hecho aquí, para dar seguimiento a las asociaciones entre las reacciones químicas y sus valores de ΔH .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El carbono se presenta en dos formas, grafito y diamante. La entalpía de la combustión del grafito es -393.5 kJ/mol, y la del diamante es -395.4 kJ/mol:



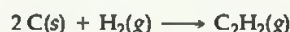
Calcule el ΔH para la conversión de grafito en diamante:



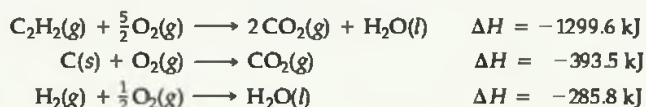
Respuesta: $\Delta H_3 = +1.9 \text{ kJ}$.

■ EJERCICIO RESUELTO 5.9 | Cómo utilizar tres ecuaciones con la ley de Hess para calcular ΔH

Calcule el ΔH para la reacción



dadas las siguientes ecuaciones químicas y sus respectivos cambios de entalpía:

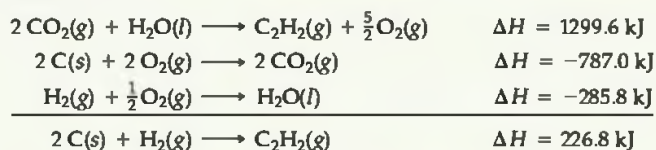


SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una ecuación química dada, y se nos pide calcular su ΔH , utilizando tres ecuaciones químicas y sus cambios de entalpía asociados.

Estrategia: Utilizaremos la ley de Hess, sumando las tres ecuaciones o sus inversas y las multiplicaremos por un coeficiente adecuado, de tal forma que cuando las sumemos, obtengamos la ecuación neta para la reacción de interés. Al mismo tiempo, daremos seguimiento a los valores del ΔH , invirtiendo su signo, si las reacciones se invirtieron, y multiplicándolos por los coeficientes empleados en las ecuaciones.

Resolución: Como la ecuación objetivo tiene al C₂H₂ como un producto, invertimos la primera ecuación; por lo tanto, el signo del ΔH cambia. La ecuación deseada tiene al 2 C(s) como reactivo, por lo que multiplicamos por 2 a la segunda ecuación y a su ΔH asociado. Debido a que la ecuación objetivo tiene al H₂ como un reactivo, mantenemos la tercera ecuación como está. Después sumamos las tres ecuaciones y sus cambios de entalpía, de acuerdo con la ley de Hess:

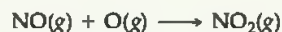


Cuando sumamos las ecuaciones, tenemos 2 CO₂, $\frac{5}{2}$ O₂ y H₂O, de ambos lados de la flecha. Éstos se cancelan al escribir la ecuación neta.

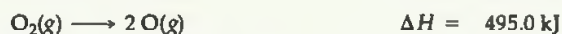
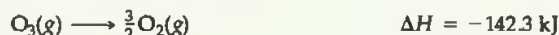
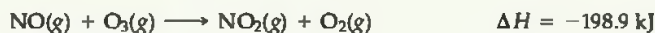
Comprobación: El procedimiento debe ser correcto, ya que obtuvimos la ecuación neta correcta. En casos como éste, debe regresar a las manipulaciones numéricas de los valores de ΔH , para asegurarse de que no cometió inadvertidamente errores con los signos.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

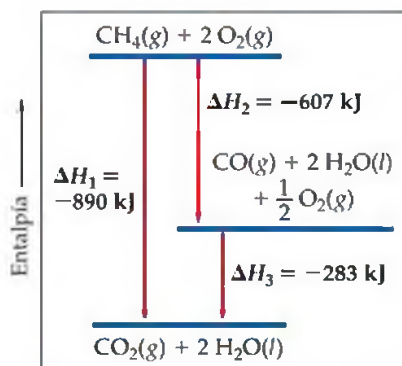
Calcule el ΔH para la reacción



de acuerdo con la siguiente información:



Respuesta: -304.1 kJ .



▲ Figura 5.21 Un diagrama de entalpía que ilustra la ley de Hess. Como H es una función de estado, el cambio de entalpía para la combustión de 1 mol de CH_4 es independiente de si la reacción ocurre en una o más etapas: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

El punto clave de estos ejemplos es que la H es una función de estado, por lo que para un conjunto particular de reactivos y productos, ΔH es el mismo independientemente de si la reacción ocurre en una etapa o en varias. Por ejemplo, considere la reacción del metano (CH_4) y el oxígeno (O_2) para formar CO_2 y H_2O . Podemos visualizar que la reacción forma CO_2 de manera directa, o con la formación inicial de CO , el cual después hace combustión para formar CO_2 . Estas dos trayectorias se comparan en la figura 5.21. Como H es una función de estado, ambas trayectorias deben producir el mismo valor de ΔH . En el diagrama de entalpía, eso significa $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

5.7 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

Utilizando los métodos que acabamos de explicar, podemos calcular los cambios de entalpía para una gran cantidad de reacciones, a partir de los valores tabulados de ΔH . Muchos datos experimentales se tabulan según el tipo de proceso. Por ejemplo, existen tablas muy amplias de *entalpías de vaporización* (ΔH para convertir líquidos a gases), *entalpías de fusión* (ΔH para fusión de sólidos), *entalpías de combustión* (ΔH para la combustión de una sustancia en oxígeno), y así sucesivamente. Un proceso particularmente importante que se utiliza para tabular datos termodinámicos es la formación de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes. El cambio de entalpía asociado con este proceso, se conoce como **entalpía de formación** (o *calor de formación*) y se denota como ΔH_f , donde el subíndice f indica que la sustancia se ha formado a partir de sus elementos componentes.

La magnitud de cualquier cambio de entalpía depende de las condiciones de temperatura, presión y estado (gas, líquido o forma sólida cristalina) de los reactivos y productos. Para comparar las entalpías de diferentes reacciones, debemos definir un conjunto de condiciones, conocido como *estado estándar*, en el que se tabulan la mayoría de las entalpías. El estado estándar de una sustancia es su forma pura a presión atmosférica (1 atm; ∞ [Section 10.2](#)) y la temperatura de interés, la cual generalmente se elige como 298 K (25 °C).* El **cambio de entalpía estándar** de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Denotamos el cambio de entalpía estándar como ΔH° , donde el superíndice $^\circ$ indica condiciones de estado estándar.

*La definición del estado estándar para los gases ha cambiado a 1 bar (1 atm = 1.013 bar), una presión ligeramente más baja que el valor de 1 atm que se utiliza para los datos de este libro. En la mayoría de los casos, este cambio representa una diferencia mínima en los cambios estándar.

La **entalpía de formación estándar** de un compuesto, ΔH_f° , es el cambio de entalpía de una reacción que forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar:



Generalmente reportamos valores de ΔH_f° a 298 K. Si un elemento existe en más de una forma bajo condiciones estándar, la forma más estable del elemento es el que normalmente se utiliza para la reacción de formación. Por ejemplo, la entalpía de formación estándar del etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, es el cambio de entalpía de la siguiente reacción:



La fuente elemental de oxígeno es O_2 , no O ni O_3 , porque el O_2 es la forma estable del oxígeno a 298 K y presión atmosférica estándar. De modo similar, la fuente elemental del carbono es el grafito y no el diamante, porque el grafito es más estable (menor energía) a 298 K y a presión atmosférica estándar (vea el ejercicio de práctica 5.8). De igual manera, la forma más estable del hidrógeno, bajo condiciones estándar es el $\text{H}_2(\text{g})$, por lo que se utiliza como la fuente del hidrógeno en la ecuación 5.25.

La estequiometría de las reacciones de formación siempre indica que se produce un mol de la sustancia deseada, como en la ecuación 5.25. Como resultado, las entalpías de formación se reportan en kJ/mol de la sustancia en formación. En la tabla 5.3 ▼ aparecen muchas entalpías de formación estándar, y en el apéndice C se muestra una tabla más completa.

Por definición, la **entalpía de formación estándar de la forma más estable de cualquier elemento es cero**, porque no se necesita una reacción de formación cuando el elemento ya se encuentra en su estado estándar. Por lo tanto, los valores de ΔH_f° para el C(grafito) , $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ y los estados estándar de otros elementos son cero, por definición.

PIÉNSELO UN POCO

En la tabla 5.3, la entalpía de formación estándar del $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ aparece como 226.7 kJ/mol. Escriba la ecuación termoquímica asociada con el ΔH_f° de esta sustancia.

TABLA 5.3 ■ Entalpías de formación estándar, ΔH_f° a 298 K

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.7	Cloruro de hidrógeno	$\text{HCl}(\text{g})$	-92.30
Amoníaco	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.19	Fluoruro de hidrógeno	$\text{HF}(\text{g})$	-268.60
Benceno	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.0	Yoduro de hidrógeno	$\text{HI}(\text{g})$	25.9
Carbonato de calcio	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207.1	Metano	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.80
Óxido de calcio	$\text{CaO}(\text{s})$	-635.5	Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.6
Dióxido de carbono	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	Propano	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103.85
Monóxido de carbono	$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	Cloruro de plata	$\text{AgCl}(\text{s})$	-127.0
Diamante	$\text{C}(\text{s})$	1.88	Bicarbonato de sodio	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-947.7
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68	Carbonato de sodio	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130.9
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277.7	Cloruro de sodio	$\text{NaCl}(\text{s})$	-410.9
Etileno	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52.30	Sacarosa	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-2221
Glucosa	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1273	Agua	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8
Bromuro de hidrógeno	$\text{HBr}(\text{g})$	-36.23	Vapor de agua	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8

EJERCICIO RESUELTO 5.10 Identificación de ecuaciones asociadas con entalpías de formación

¿Para cuál de las siguientes reacciones a 25 °C el cambio de entalpía representaría una entalpía de formación estándar? Para las que no, ¿qué cambios se necesitan en la ecuación cuyo ΔH es una entalpía de formación?

- (a) $2 \text{Na}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}(s)$
 (b) $2 \text{K}(l) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2 \text{KCl}(s)$
 (c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s) \longrightarrow 6 \text{C}(\text{diamante}) + 6 \text{H}_2(g) + 3 \text{O}_2(g)$

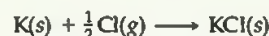
SOLUCIÓN

Análisis: La entalpía de formación estándar está representada por una reacción en la que cada reactivo es un elemento en su estado estándar, y el producto es un mol del compuesto.

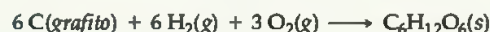
Estrategia: Necesitamos analizar cada ecuación para determinar, primero, si la reacción es una en la que se forma un mol de sustancia a partir de los elementos. Después, necesitamos determinar si los elementos reactivos se encuentran en sus estados estándar.

Resolución: En (a), se forma 1 mol de Na_2O a partir de los elementos sodio y oxígeno en sus estados adecuados, Na sólido y O_2 gaseoso, respectivamente. Por lo tanto, el cambio de entalpía de la reacción (a) corresponde a la entalpía de formación estándar.

En (b), el potasio aparece como un líquido. Debe cambiarse a la forma sólida, es decir, a su estado estándar a temperatura ambiente. Además, se forman dos moles de producto, por lo que el cambio de entalpía de la reacción como está escrita, es el doble de la entalpía de formación estándar del $\text{KCl}(s)$. La ecuación para la reacción de formación de 1 mol de $\text{KCl}(s)$ es



La reacción (c) no forma una sustancia a partir de sus elementos; sino que una sustancia se descompone en sus elementos, por lo que esta reacción debe invertirse. Después, el elemento carbono está dado como diamante, mientras que el grafito es el estado estándar del carbono a temperatura ambiente y 1 atm de presión. La ecuación que representa correctamente a la entalpía de formación de la glucosa a partir de sus elementos, es

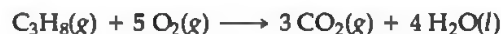
**EJERCICIO DE PRÁCTICA**

Escriba la ecuación correspondiente a la entalpía de formación estándar del tetracloruro de carbono líquido ($\text{CCl}_4(l)$).

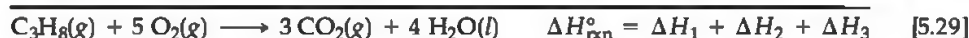
Respuesta: $\text{C}(\text{grafito}) + 2 \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{CCl}_4(l)$.

Cómo utilizar las entalpías de formación para calcular las entalpías de reacción

Las tabulaciones del ΔH_f° , como las de la tabla 5.3 y el apéndice C, tienen muchos usos importantes. Como veremos en esta sección, podemos utilizar la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía estándar para cualquier reacción para la que conozcamos los valores de ΔH_f° de todos los reactivos y productos. Por ejemplo, considere la combustión de gas propano, $\text{C}_3\text{H}_8(g)$, con oxígeno, para formar $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$ bajo condiciones estándar:



Podemos escribir esta ecuación como la suma de las tres reacciones de formación:



A partir de la ley de Hess podemos escribir el cambio de entalpía estándar para la reacción global, ecuación 5.29, como la suma de los cambios de entalpía para el pro-

ceso de las ecuaciones 5.26 a 5.28. Después utilizamos los valores de la tabla 5.3 para calcular un valor numérico para el ΔH° de la reacción global:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] + 3\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \\ &= -(-103.85 \text{ kJ}) + 3(-393.5 \text{ kJ}) + 4(-285.8 \text{ kJ}) = -2219.9 \text{ kJ}\end{aligned}\quad [5.30]$$

Varios aspectos de este cálculo dependen de las pautas que explicamos en la sección 5.4.

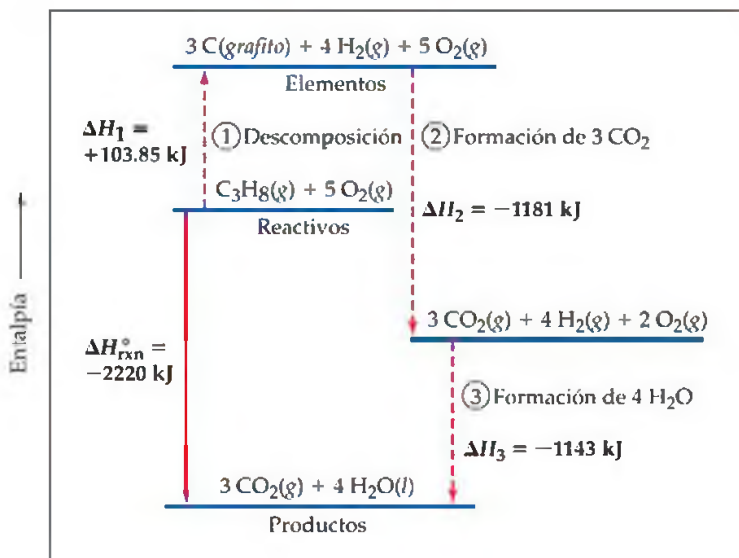
1. La ecuación 5.26 es la inversa de la reacción de formación de $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, por lo que el cambio de entalpía de esta reacción es $-\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})]$.
2. La ecuación 5.27 es la reacción de formación para 3 moles de $\text{CO}_2(\text{g})$. Como la entalpía es una propiedad extensiva, el cambio de entalpía para esta etapa es $3\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})]$. De modo similar, el cambio de entalpía para la ecuación 5.28 es $4\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$. La reacción específica que se produjo $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, por lo que debemos tener cuidado de utilizar el valor de ΔH_f° para $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y no para $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
3. Asumimos que los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada representan moles. Por lo tanto, para la ecuación 5.29, el valor $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -2220 \text{ kJ}$ representa al cambio de entalpía para la reacción de 1 mol de C_3H_8 y 5 moles de O_2 , para formar 3 moles de CO_2 y 4 moles de H_2O . El producto del número de moles y el cambio de entalpía en kJ/mol tiene las unidades kJ: (numero de moles) $\times$ (ΔH_f° en kJ/mol) = kJ. Por lo tanto, reportamos al $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ en kJ.

La figura 5.22 $\blacktriangledown$ representa un diagrama de entalpía para la ecuación 5.29, el cual muestra cómo puede dividirse en etapas las reacciones de formación.

Podemos dividir cualquier reacción en reacciones de formación, como lo hemos hecho aquí. Cuando lo hacemos, obtenemos el resultado general de que el cambio de entalpía estándar de una reacción es la suma de las entalpías de formación estándar de los productos, menos las entalpías de formación estándar de los reactivos:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) \quad [5.31]$$

El símbolo Σ (sigma) significa “la suma de”, y n y m son los coeficientes estequiométricos de la ecuación química. El primer término de la ecuación 5.31 representa a las reacciones de formación de los productos, los cuales están escritos en la dirección “directa”, es decir, elementos que reaccionan para formar productos. Este término es análogo a las ecuaciones 5.27 y 5.28 del ejemplo anterior. El segundo término representa la inversa de las reacciones de formación de los reactivos, como en la ecuación 5.26, que es por lo que los valores de ΔH_f° tienen un signo menos antes de ellos.



◀ Figura 5.22 Diagrama de entalpía que relaciona el cambio de entalpía de una reacción con las entalpías de formación. Para la combustión de gas propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, la reacción es $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Podemos imaginar que esta reacción ocurre en tres etapas. Primero, el $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ se descompone en sus elementos, por lo que $\Delta H_1 = \Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})]$. Segundo, se forman 3 moles de $\text{CO}_2(\text{g})$, por lo que $\Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})]$. Por último, se forman 4 moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ por lo que $\Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$. La ley de Hess nos indica que $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$. Este mismo resultado está dado por la ecuación 5.31, ya que $\Delta H_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0$.

EJERCICIO RESUELTO 5.11 | Cómo calcular una entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación

(a) Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de 1 mol de benceno, $\text{C}_6\text{H}_6(l)$, para formar $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$. (b) Compare la cantidad de calor producido por la combustión de 1.00 g de propano con el producido por 1.00 g de benceno.

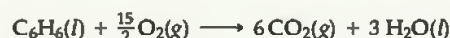
SOLUCIÓN

Análisis: (a) Tenemos una reacción [la combustión de C_6H_6 para formar $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$] y se nos pide calcular su cambio de entalpía estándar, ΔH° . (b) Después necesitamos comparar la cantidad de calor producido por la combustión de 1.00 g de C_6H_6 con el producido por 1.00 g de C_3H_8 , cuya combustión vimos antes en el texto. (Vea las ecuaciones 5.29 y 5.30).

Estrategia: (a) Necesitamos escribir la ecuación balanceada para la combustión de C_6H_6 ; después, ubicar los valores de ΔH_f° en el apéndice C o en la tabla 5.3, y aplicar la ecuación 5.31 para calcular el cambio de entalpía de la reacción. (b) Utilizamos la masa molar del C_6H_6 para modificar el cambio de entalpía por mol a cambio de entalpía por gramo. De modo similar utilizamos la masa molar del C_3H_8 y el cambio de entalpía por mol que calculamos antes en el texto, para calcular el cambio de entalpía por gramo de esa sustancia.

Resolución:

(a) Sabemos que una reacción de combustión involucra al $\text{O}_2(g)$ como un reactivo. Por lo tanto, la ecuación balanceada para la reacción de combustión de 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_6(l)$ es



Podemos calcular el ΔH° para esta reacción, utilizando la ecuación 5.31 y los datos de la tabla 5.3. Recuerde multiplicar el valor de ΔH_f° de cada sustancia en la reacción, por el coeficiente estequiométrico de la sustancia. También recuerde que el $\Delta H_f^\circ = 0$ para cualquier elemento en su forma más estable bajo condiciones estándar, por lo que el $\Delta H_f^\circ[\text{O}_2(g)] = 0$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= [6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) + \frac{15}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] \\ &= [6(-393.5 \text{ kJ}) + 3(-285.8 \text{ kJ})] - [(49.0 \text{ kJ}) + \frac{15}{2}(0 \text{ kJ})] \\ &= (-2361 - 857.4 - 49.0) \text{ kJ} \\ &= -3267 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(b) A partir del ejemplo que trabajamos en el texto, $\Delta H^\circ = -2220 \text{ kJ}$ para la combustión de 1 mol de propano. En el inciso (a) de este ejercicio, determinamos que $\Delta H^\circ = -3267 \text{ kJ}$ para la combustión de 1 mol de benceno. Para determinar el calor de combustión por gramo de cada sustancia, utilizamos las masas molares para convertir moles a gramos:

$$\text{C}_3\text{H}_8(g): (-2220 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}/44.1 \text{ g}) = -50.3 \text{ kJ/g}$$

$$\text{C}_6\text{H}_6(l): (-3267 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}/78.1 \text{ g}) = -41.8 \text{ kJ/g}$$

Comentario: Tanto el propano como el benceno son hidrocarburos. Como una regla, la energía obtenida por la combustión de un gramo de un hidrocarburo se encuentra entre los 40 y 50 kJ.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando las entalpías de formación estándar que aparecen en la tabla 5.3, calcule el cambio de entalpía para la combustión de 1 mol de etanol:



Respuesta: -1367 kJ .

EJERCICIO RESUELTO 5.12 | Cálculo de una entalpía de formación utilizando una entalpía de reacción

El cambio de entalpía estándar para la reacción



es 178.1 kJ . A partir de los valores de las entalpías de formación estándar de $\text{CaO}(s)$ y $\text{CO}_2(g)$ dados en la tabla 5.3, calcule la entalpía de formación estándar del $\text{CaCO}_3(s)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Necesitamos obtener $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$.

Estrategia: Comenzamos escribiendo la expresión para el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

Resolución: Al sustituir el valor dado de $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ y los valores de ΔH_f° de la tabla 5.3 o del apéndice C, tenemos

$$178.1 \text{ kJ} = -635.5 \text{ kJ} - 393.5 \text{ kJ} - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

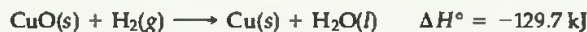
Si resolvemos para $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$, obtenemos

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1207.1 \text{ kJ/mol}$$

Comprobación: Esperábamos que la entalpía de formación de un sólido estable, como el carbonato de calcio, fuera negativo; y así fue.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

De acuerdo con el siguiente cambio de entalpía estándar, utilice las entalpías de formación estándar de la tabla 5.3 para calcular la entalpía de formación estándar del CuO(s) :



Respuesta: -156.1 kJ/mol .

5.8 ALIMENTOS Y COMBUSTIBLES

La mayoría de las reacciones químicas utilizadas para la producción de calor, son las reacciones de combustión. La energía liberada cuando un gramo de material hace combustión, con frecuencia se conoce como su **valor energético**. Aunque los valores energéticos representan el calor *liberado* en una reacción de combustión, los valores energéticos se reportan como números positivos. El valor energético de cualquier alimento o combustible puede medirse por medio de la calorimetría.

Alimentos

La mayor parte de la energía de nuestro cuerpo proviene de los carbohidratos y las grasas. Las formas de carbohidratos conocidos como almidones se degradan en los intestinos en forma de glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. La glucosa es soluble en la sangre, y en el cuerpo humano se conoce como azúcar de la sangre. Ésta es transportada por la sangre hacia las células, en donde reacciona con el O_2 en una serie de etapas, para finalmente producir $\text{CO}_2\text{(g)}$, $\text{H}_2\text{O(l)}$ y energía:



La degradación de los carbohidratos es rápida, por lo que el cuerpo puede disponer rápidamente de su energía. Sin embargo, el cuerpo sólo almacena una cantidad muy pequeña de carbohidratos. El valor energético promedio de los carbohidratos es de 17 kJ/g (4 kcal/g).

Al igual que los carbohidratos, las grasas producen CO_2 y H_2O tanto en su metabolismo como en su combustión en una bomba calorimétrica. La reacción de triestearina, $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$, una grasa típica, es la siguiente:



El cuerpo utiliza la energía química de los alimentos para mantener la temperatura corporal (vea el cuadro de “La química y la vida” de la sección 5.6), para contraer los músculos y para construir y reparar tejidos. Cualquier exceso de energía se almacena como grasa. Las grasas son idóneas para funcionar como la reserva de energía del cuerpo, por al menos dos razones: (1) son insolubles en agua, lo cual facilita su almacenamiento en el cuerpo; y (2) producen más energía por gramo que cualquier proteína o carbohidrato, lo que las hace fuentes eficientes de energía en cuanto a masa. El valor energético promedio de las grasas es de 38 kJ/g (9 kcal/g).

El metabolismo de proteínas en el cuerpo produce menos energía que su combustión en un calorímetro, ya que los productos son diferentes. Las proteínas contienen nitrógeno, el cual se libera en la bomba calorimétrica como N_2 . En el cuerpo, este nitrógeno termina principalmente como urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. El cuerpo utiliza las proteínas principalmente como materiales de construcción para las paredes de los órganos, piel, pelo, músculo, entre otros. En promedio, el metabolismo de proteínas produce 17 kJ/g (4 kcal/g), lo mismo que los carbohidratos.

La tabla 5.4 muestra los valores energéticos de una variedad de alimentos comunes. Las etiquetas de los alimentos empacados muestran las cantidades de carbohidratos, grasas y proteína que contienen en una porción promedio, así como la cantidad de energía que proporcionan por porción (Figura 5.23). La cantidad de energía que requiere nuestro cuerpo varía considerablemente de acuerdo con factores tales como el peso, edad y actividad muscular. Se requieren aproximadamente 100 kJ por kilogramo de peso corporal por día, para mantener el funcionamiento del cuerpo a un nivel mínimo. Una persona promedio de 70 kg (154 lb) gasta aproximadamente 800 kJ/h cuando realiza un trabajo ligero, como una caminata lenta o actividades ligeras de jardinería. Actividades intensas, como correr, requieren 2000 kJ/h o más. Cuando el valor energético, o el contenido calórico, de nuestros alimentos exceden la energía que gastamos, nuestro cuerpo almacena el excedente como grasa.



▲ Figura 5.23 Etiquetas de alimentos procesados que muestran información nutricional. Tales etiquetas nos proporcionan información sobre las cantidades de diferentes nutrientes, y el valor energético (valor calórico) de una porción promedio.

TABLA 5.4 ■ Composiciones y valores energéticos de algunos alimentos comunes

	Composición aproximada (% en masa)			Valor energético	
	Carbohidratos	Grasas	Proteínas	kJ/g	kcal/g (Cal/g)
Carbohidratos	100	–	–	17	4
Grasas	–	100	–	38	9
Proteínas	–	–	100	17	4
Manzanas	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Cerveza*	1.2	–	0.3	1.8	0.42
Pan	52	3	9	12	2.8
Queso	4	37	28	20	4.7
Huevos	0.7	10	13	6.0	1.4
Dulce de leche	81	11	2	18	4.4
Judías verdes	7.0	–	1.9	1.5	0.38
Hamburguesa	–	30	22	15	3.6
Leche (entera)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Cacahuates	22	39	26	23	5.5

*Las cervezas generalmente contienen 3.5% de etanol, el cual tiene valor energético.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué libera la mayor cantidad de energía por gramo en su metabolismo, los carbohidratos, las proteínas o las grasas?

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA 5.13 Comparación de valores energéticos

Las verduras como el apio contiene carbohidratos en forma de almidón y celulosa. Estos dos tipos de carbohidratos tienen básicamente los mismos valores energéticos, cuando hacen combustión en una bomba calorimétrica. Sin embargo, cuando consumimos apio, nuestro cuerpo sólo recibe valor energético del almidón. ¿Qué podemos concluir sobre la diferencia entre el almidón y la celulosa, como alimentos?

SOLUCIÓN

Si la celulosa no proporciona un valor energético, debemos concluir que en el cuerpo no se convierte en CO₂ y H₂O, como el almidón. Una ligera, pero crítica diferencia en la estructura del almidón y la celulosa explica por qué sólo el almidón se degrada en glucosa en el cuerpo. La celulosa pasa por el cuerpo sin experimentar cambios químicos importantes; sirve como fibra en la dieta, pero no proporciona valor calórico alguno.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La etiqueta nutricional de una botella de aceite de canola indica que 10 g de aceite tienen un valor energético de 86 kcal. Una etiqueta similar en una botella de jarabe para panqués indica que 60 mL (aproximadamente 60 g) tiene un valor energético de 200 kcal. Explique la diferencia.

Respuesta: El aceite tiene un valor energético de 8.6 kcal/g, mientras que el jarabe tiene un valor energético de aproximadamente 3.3 kcal/g. El valor energético más alto del aceite de canola se debe a que el aceite es básicamente pura grasa, mientras que el jarabe es una disolución de azúcares (carbohidratos) en agua. El aceite tiene un valor energético por gramo más alto; además el jarabe está diluido en agua.

■ EJERCICIO RESUELTO 5.14 Cómo estimar el valor energético de un alimento, a partir de su composición

(a) Una porción de 28 g (1 oz) de un popular cereal para el desayuno servido con 120 mL de leche descremada, proporciona 8 g de proteínas, 26 g de carbohidratos y 2 g de grasas. Utilizando los valores energéticos promedio de estos tipos de sustancias, estime el valor energético (contenido calórico) de esta porción. (b) Una persona de peso promedio utiliza alrededor de 100 Cal/mi cuando corre o trata. ¿Cuántas porciones de este cereal proporcionan el valor energético requerido para correr 3 mi?

SOLUCIÓN

(a) **Análisis:** El valor energético de la porción será la suma de los valores energéticos de las proteínas, carbohidratos y grasas.

Estrategia: Tenemos las masas de las proteínas, carbohidratos y grasas contenidas en la combinación. Podemos utilizar los datos de la tabla 5.4 para convertir estas masas a sus valores energéticos, lo que significa que podemos sumarlos para obtener el valor energético total.

Resolución: $(8 \text{ g proteínas})\left(\frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g proteínas}}\right) + (26 \text{ g carbohidratos})\left(\frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g carbohidratos}}\right) + (2 \text{ g grasas})\left(\frac{38 \text{ kJ}}{1 \text{ g grasas}}\right) = 650 \text{ kJ}$ (dos cifras significativas)

Esto corresponde a 160 kcal:

$$(650 \text{ kJ})\left(\frac{1 \text{ kcal}}{4.18 \text{ kJ}}\right) = 160 \text{ kcal}$$

Recuerde que la Caloría nutricional equivale a 1 kcal. Por lo tanto, la porción proporciona 160 Cal.

(b) Análisis: Aquí nos enfrentamos con el problema inverso, calcular la cantidad de alimento que proporciona un cierto valor energético.

Estrategia: El enunciado del problema nos proporciona un factor de conversión entre Calorías y millas. La respuesta al inciso (a) nos proporciona un factor de conversión entre porciones y Calorías.

Resolución: Podemos utilizar estos factores en un análisis dimensional directo para determinar el número de porciones necesarias, y redondearlas al número entero más próximo:

$$\text{Porciones} = (3 \text{ mi})\left(\frac{100 \text{ Cal}}{1 \text{ mi}}\right)\left(\frac{1 \text{ porción}}{160 \text{ Cal}}\right) = 2 \text{ porciones}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Las judías rojas secas contienen 62% de carbohidratos, 22% de proteínas y 1.5% de grasas. Estime el valor energético de estas judías. (b) Durante una actividad muy ligera, como leer o ver televisión, un adulto promedio utiliza alrededor de 7 kJ/min. ¿Cuántos minutos puede prolongarse tal actividad con la energía proporcionada por una porción de sopa de pollo con fideos que contiene 13 g de proteínas, 15 g de carbohidratos y 5 g de grasas?

Respuestas: (a) 15 kJ/g, (b) 95 min.

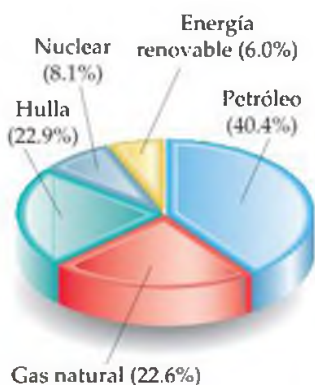
Combustibles

En la tabla 5.5 ▼ aparece una comparación de las composiciones elementales y valores energéticos de varios combustibles comunes. Durante la combustión completa de combustibles, el carbono se convierte en CO_2 y el hidrógeno se convierte en H_2O , los cuales tienen grandes entalpías de formación negativas. Como consecuencia, a mayor porcentaje de carbono e hidrógeno en un combustible, mayor valor energético. Por ejemplo, compare las composiciones y valores energéticos de la hulla bituminosa y la madera. La hulla tiene un valor energético más alto, debido a su mayor contenido de carbono.

En 2005, Estados Unidos consumió 1.05×10^{17} kJ de energía. Este valor corresponde a un consumo de energía promedio diario por persona de 9.6×10^5 kJ, lo cual es aproximadamente 100 veces mayor que las necesidades de energía alimentaria per cápita. Aunque la población de Estados Unidos sólo representa aproximada-

TABLA 5.5 ■ Valores energéticos y composiciones de algunos combustibles comunes

	Composición elemental aproximada (% en masa)			Valor energético (kJ/g)
	C	H	O	
Madera (pino)	50	6	44	18
Hulla de antracita (Pennsylvania)	82	1	2	31
Hulla bituminosa (Pennsylvania)	77	5	7	32
Carbón	100	0	0	34
Petróleo crudo (Texas)	85	12	0	45
Gasolina	85	15	0	48
Gas natural	70	23	0	49
Hidrógeno	0	100	0	142



▲ **Figura 5.24 Fuentes de la energía consumida en los Estados Unidos.** En 2005, los Estados Unidos consumieron un total de 1.05×10^{17} kJ de energía.

mente el 4.5% de la población mundial, este país representa casi una cuarta parte del consumo de la energía total en el mundo. La figura 5.24 ◀ ilustra las fuentes de dicha energía.

La hulla, el petróleo y el gas natural, que son las fuentes principales de energía del mundo, se conocen como **combustibles fósiles**. Todos ellos se formaron a lo largo de millones de años, a partir de la descomposición de plantas y animales, y se están agotando con mayor rapidez de lo que se forman. El **gas natural** consiste en hidrocarburos gaseosos, compuestos de hidrógeno y carbono. Principalmente contiene metano (CH_4), con pequeñas cantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). En el Ejercicio resuelto 5.11 determinamos el valor energético del propano. El **petróleo** es un líquido formado por cientos de compuestos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos, y el resto consiste casi exclusivamente en compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno u oxígeno. La **hulla**, la cual es un sólido, contiene hidrocarburos de alto peso molecular, así como compuestos que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno. La hulla es el combustible fósil más abundante; constituye el 80% de las reservas de combustibles fósiles de Estados Unidos y el 90% de las reservas mundiales. Sin embargo, el uso de la hulla representa diversos problemas, ya que es una mezcla compleja de sustancias y contiene componentes que ocasionan contaminación del aire. Cuando la hulla hace combustión, el azufre que contiene se convierte principalmente en dióxido de azufre, SO_2 , un contaminante muy problemático del aire. Como la hulla es sólida, extraerla de los depósitos subterráneos resulta caro y a veces peligroso; además, como los depósitos de hulla no siempre están cerca de los lugares de alto consumo de energía, frecuentemente involucra costos de transporte sustanciales.

Una forma prometedora de aprovechar las reservas de hulla es utilizarlas para producir una mezcla de hidrocarburos gaseosos conocida como *singas* (por “gas de síntesis”). En este proceso, llamado *gasificación de hulla*, ésta generalmente se pulveriza y se trata con vapor supercalentado. Los compuestos que contienen azufre, agua y dióxido de carbono pueden eliminarse de los productos, lo que deja una mezcla gaseosa de CH_4 , H_2 y CO , los cuales tienen valores energéticos elevados:



La química en acción

EL AUTOMÓVIL HÍBRIDO

Los automóviles híbridos que actualmente se están introduciendo al mercado ejemplifican de buena manera la conversión de energía de una fuente a otra. Los automóviles híbridos funcionan tanto con gasolina como con energía eléctrica. Los llamados “híbridos completos” son capaces de correr a bajas velocidades empleando solamente un motor eléctrico que opera con baterías (Figura 5.25 ▶). El “híbrido parcial” podría describirse mejor como un automóvil con motor de gasolina asistido por energía eléctrica.

Los automóviles con diseño híbrido completo son más eficientes que los híbridos parciales, pero su producción es más costosa y requieren mayores avances tecnológicos que las versiones híbridas parciales. Es más probable que los híbridos parciales aumenten su producción y se vendan más en los próximos años. Veamos ahora cómo operan, y algunas consideraciones termodinámicas interesantes que incorporan.

En la figura 5.26 ▶ vemos un diagrama esquemático del sistema de energía para un automóvil híbrido parcial. Además de la batería de 12 volts que existe de manera estándar en los automóviles convencionales, el automóvil híbrido por lo general lleva un paquete de baterías de 48 volts. La energía eléctrica de este paquete de baterías no se utiliza directamente para mover al automóvil; un motor eléctrico capaz de moverlo, como en los automóviles híbridos completos, requiere de 150 a 200 volts. (El popular automóvil Toyota Prius tiene un paquete de baterías que consta de 228 celdas de 1.2 V cada una, por lo que genera un voltaje nominal de 270 V).



▲ **Figura 5.25 Un automóvil híbrido.** El Lexus GS450h es el primer automóvil de lujo, de tracción trasera e híbrido completo, una evidencia del crecimiento generalizado de los automóviles híbridos en el mercado.

En los automóviles híbridos parciales, la fuente adicional de electricidad se utiliza para hacer funcionar distintos dispositivos auxiliares, que de otra manera funcionarían con el motor de gasolina, tales como la bomba del agua, la dirección asistida y los sistemas de aire. Para ahorrar energía, cuando el automóvil se de-

Debido a que es gaseoso, el singas puede transportarse fácilmente por tuberías. Además, como mucho del azufre en la hulla se elimina durante el proceso de gasificación, la combustión del singas ocasiona menos contaminación en el aire, que la combustión de la hulla. Por estas razones, la conversión económica de la hulla y el petróleo en combustibles “más limpios” como el singas y el hidrógeno es un área muy activa de investigación actual en química e ingeniería.

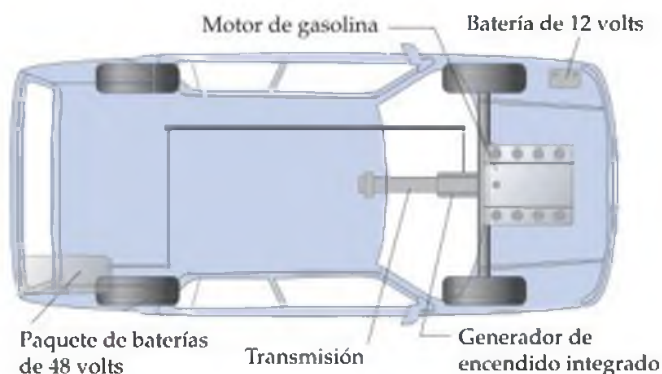
Otras fuentes de energía

La *energía nuclear* es energía que se libera durante la división o la fusión (combinación) de los núcleos de los átomos. En la actualidad, la energía nuclear se utiliza para producir cerca del 22% de la energía eléctrica de Estados Unidos y constituye cerca del 8% de la producción total de energía de este país (Figura 5.24). En principio, la energía nuclear es libre de emisiones contaminantes, las cuales representan el mayor problema en la generación de energía a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, las plantas de energía nuclear generan productos de desperdicio radiactivos y, por lo tanto, su uso ha sido tema de fuertes controversias. En el capítulo 21, explicaremos los problemas relacionados con la producción de energía nuclear.

Tanto los combustibles fósiles como la energía nuclear son recursos energéticos *no renovables*, son recursos limitados que se consumen en mucho mayor medida que en la que se generan. En algún momento, estos combustibles se agotarán, aunque las estimaciones de cuándo ocurrirá esto varían mucho. Debido a que los recursos energéticos no renovables se agotarán en algún momento, actualmente se realizan un gran número de investigaciones relacionadas con las fuentes de *energía renovable*, las cuales son en esencia inagotables. Las fuentes de energía renovables incluyen la *energía solar*; la *energía eólica*, producida mediante molinos de viento; la *energía geotérmica*, que proviene del calor almacenado en la masa de la Tierra; la *energía hidroeléctrica*, proveniente del flujo de los ríos, y la *energía de biomasa*, que se obtiene de la energía de los cultivos, tales como árboles y el maíz, y a partir de los desechos biológicos. Actualmente, los recursos renovables proporcionan cerca del 6.0% del consumo anual de energía en Estados Unidos, con los recursos hidroeléctricos y la biomasa como los principales contribuyentes.

Satisfacer nuestras necesidades futuras de energía, sin duda, dependerá principalmente del desarrollo de la tecnología para aprovechar la energía solar con mayor eficiencia. La energía solar es la fuente de energía más grande del mundo. En un día despejado, cerca de 1 kJ de energía solar incide por cada metro cuadrado de la

tiene, el motor se apaga, y se enciende de manera automática cuando el conductor presiona el acelerador. Esta característica ahorra combustible que de otra manera sería utilizado para mantener encendido el motor en los semáforos o en otras situaciones en que se detiene el vehículo.



▲ **Figura 5.26 Diagrama esquemático de un automóvil híbrido parcial.** El paquete de baterías de 48 volts proporciona energía para operar diversas funciones auxiliares. Se recarga a través del motor y del sistema de frenado.

La idea es que el sistema eléctrico adicional mejore la eficiencia global de consumo de combustible en el automóvil. Más aún, la batería adicional no requiere recargarse mediante una fuente de energía externa. Entonces, ¿de dónde proviene la eficiencia en el uso del combustible? Es obvio que, para que el paquete de baterías pueda seguir operando los dispositivos auxiliares tales como la bomba de agua, tiene que recargarse. Podemos plantearlo de esta manera: la fuente del voltaje que desarrolla la batería es una reacción química. Entonces, recargar la batería representa una conversión de energía mecánica a energía química potencial. La recarga ocurre en parte a través de la acción de un alternador, el cual es impulsado por el motor y genera un voltaje. En los automóviles híbridos parciales, el sistema de frenado sirve como fuente adicional de energía mecánica para la recarga. Cuando se accionan los frenos en un automóvil convencional, la energía cinética del automóvil se convierte en calor a través de las balatas de las ruedas, de manera que no hay trabajo útil. En el automóvil híbrido, parte de la energía cinética del automóvil se emplea para recargar la batería al aplicar los frenos. Así, la energía cinética, que de otra manera se disiparía como calor, se convierte parcialmente en trabajo útil. En general, se espera que los automóviles híbridos parciales ahorren entre el 10 y 20% del combustible, comparados con los automóviles convencionales similares.

superficie de la Tierra cada segundo. La energía solar promedio que cae solamente sobre el 0.1% del territorio de Estados Unidos equivale a toda la energía que utiliza el país en la actualidad. Es difícil aprovechar esta energía debido a que está diluida (se distribuye sobre una gran área), y varía con el tiempo y de acuerdo con el día y a las condiciones del clima. El uso efectivo de la energía solar dependerá del desarrollo de algunos medios para almacenar la energía colectada para su uso posterior. Cualquier medio práctico para lograrlo involucrará casi con certeza un proceso químico endotérmico que posteriormente se pueda revertir para liberar calor. Una reacción como ésta es la siguiente:



Esta reacción procede en la dirección directa a altas temperaturas, y se puede llevar a cabo dentro de un horno solar. El CO y el H₂ formados en la reacción pueden almacenarse entonces para una reacción posterior, y el calor liberado podría aprovecharse para realizar trabajo útil.

Una encuesta que se llevó a cabo 25 años atrás en el centro EPCOT de Walt Disney reveló que aproximadamente el 30% de los visitantes esperaban que la energía solar fuera la principal fuente de energía en Estados Unidos para el año 2000. El futuro de la energía solar ha resultado ser muy parecido al Sol mismo: grande y brillante, pero más lejano de lo que parece. No obstante, en años recientes se han hecho progresos importantes. Quizá la manera más directa de utilizar la energía del Sol es convertirla directamente en electricidad mediante dispositivos fotovoltaicos, en ocasiones llamados *celdas solares*. La eficiencia de la conversión de energía solar mediante dichos dispositivos se ha incrementado de manera drástica durante los últimos años, debido a intensos esfuerzos de investigación. Las celdas fotovoltaicas son indispensables para la generación de energía para la estación espacial. Algo que interesa más a quienes vivimos en la Tierra, es que los costos unitarios de los paneles solares han disminuido de manera constante, incluso cuando su eficiencia ha mostrado un aumento impresionante.

En el 2006, al sur de Portugal comenzó la construcción de lo que los constructores dicen será la estación de energía solar más grande del mundo. El primer módulo de la estación está planeada para cubrir aproximadamente 150 acres y será capaz de generar 11 MW (megawatts) de energía eléctrica, suficiente para 8000 casas. Cuando se complete la construcción, se proyecta que la planta cubrirá 620 acres y que producirá alrededor de 100 MW de energía. Se han anunciado muchas otras plantas grandes de energía solar con capacidades sobre los 100 MW en Australia, Israel y China.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

La trinitroglicerina, C₃H₅N₃O₉ (conocida simplemente como nitroglicerina), se ha utilizado ampliamente como explosivo. Alfred Nobel la utilizó para hacer dinamita en 1866. Resulta un tanto sorprendente que también se le utilice como medicamento, para aliviar la angina de pecho (dolores causados por el bloqueo parcial de las arterias que llegan al corazón), dilatando los vasos sanguíneos. La entalpía de descomposición de la trinitroglicerina a 1 atm de presión para formar gas nitrógeno, gas dióxido de carbono, agua líquida y gas oxígeno a 25 °C es -1541.4 kJ/mol. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la descomposición de la trinitroglicerina. (b) Calcule el calor de formación estándar de la trinitroglicerina. (c) Una dosis estándar de trinitroglicerina para el alivio de angina es de 0.60 g. Si la muestra se oxida en el cuerpo (no de manera explosiva!) en gas nitrógeno, gas dióxido de carbono y agua líquida, ¿cuál es el número de calorías que se libera? (d) Una forma común de la trinitroglicerina funde alrededor de los 3 °C. A partir de esta información y de la fórmula de la sustancia, ¿esperaría que se tratara de un compuesto molecular o iónico? Explique su respuesta. (e) Describa las distintas conversiones de formas de energía que se dan cuando se utiliza trinitroglicerina como un explosivo para romper las laderas rocosas durante la construcción de carreteras.

SOLUCIÓN

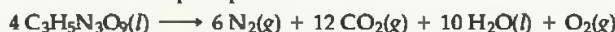
(a) La forma general de la ecuación que debemos balancear es



Después la balanceamos de la manera acostumbrada. Para obtener un número par de átomos de nitrógeno en el lado izquierdo, multiplicamos la fórmula C₃H₅N₃O₉ por 2. Entonces, obtenemos 3 moles de N₂, 6 moles de CO₂ y 5 moles de H₂O. Todo está balanceado excepto por el oxígeno. Tenemos un número impar de átomos de oxígeno en el lado derecho. Podemos balancear el oxígeno si usamos $\frac{1}{2}$ mol de O₂ del lado derecho:

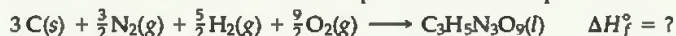


Multiplicamos toda la ecuación por 2 para convertir todos los coeficientes a números enteros:

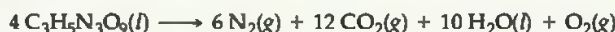


(A la temperatura de la explosión, el agua es un gas. La rápida expansión de los productos gaseosos crea la fuerza de una explosión).

(b) El calor de formación es el cambio de entalpía en la ecuación química balanceada:



Podemos obtener el valor de ΔH_f° mediante la ecuación para el calor de descomposición de trinitroglicerina:



El cambio de entalpía en esta reacción es $4(-1541.4 \text{ kJ}) = -6165.6 \text{ kJ}$. [Necesitamos multiplicar por 4, debido a que existen 4 moles de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)$ en la ecuación balanceada]. Este cambio de entalpía está dado por la suma de los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos, cada uno multiplicado por su coeficiente en la ecuación balanceada:

$$-6165.6 \text{ kJ} = \{6\Delta H_f^\circ[\text{N}_2(g)] + 12\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(g)] + 10\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] + \Delta H_f^\circ[\text{O}_2(g)]\} - 4\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)]$$

Por definición, los valores de ΔH_f° para $\text{N}_2(g)$ y $\text{O}_2(g)$ son cero. Al buscar los valores para $\text{H}_2\text{O}(l)$ y $\text{CO}_2(g)$ en la tabla 5.3, encontramos que:

$$-6165.6 \text{ kJ} = 12(-393.5 \text{ kJ}) + 10(-285.8 \text{ kJ}) - 4\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)]$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)] = -353.6 \text{ kJ/mol}$$

(c) Sabemos que la oxidación de 1 mol de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)$ produce 1541.4 kJ. Necesitamos calcular el número de moles en 0.60 mg de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)$:

$$0.60 \times 10^{-3} \text{ g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \left(\frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{227 \text{ g C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \right) \left(\frac{1541.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \right) = 4.1 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$= 4.1 \text{ J}$$

(d) Debido a que la trinitroglicerina funde por debajo de la temperatura ambiente, cabe esperar que sea un compuesto molecular. Con pocas excepciones, las sustancias iónicas por lo general son materiales duros, cristalinos que se funden a temperatura elevada.  (Secciones 2.5 y 2.6) Además, la forma molecular sugiere que se trata de una sustancia molecular. Todos los elementos de los cuales se compone, son no metales.

(e) La energía almacenada en la trinitroglicerina es energía química potencial. Cuando la sustancia reacciona de manera explosiva, forma sustancias tales como el dióxido de carbono, agua, y gas nitrógeno, los cuáles tienen la energía potencial más baja. En el transcurso de la transformación química, la energía se libera en forma de calor; los productos de reacción gaseosos están muy calientes. Esta energía calorífica tan alta se transfiere al entorno; los gases se expanden hacia el entorno, los cuáles podrían ser materiales sólidos. Se realiza trabajo por el desplazamiento de los materiales sólidos, al transferirles energía cinética. Por ejemplo, un trozo de roca podría salir despedido hacia arriba. Ha adquirido energía cinética por la transferencia de energía a partir de los gases calientes en expansión. Conforme la roca se eleva, su energía cinética se transforma en energía potencial. Al final, nuevamente volverá a adquirir energía cinética al caer hacia el suelo. Cuando choque contra el suelo, su energía cinética se convierte en su mayor parte en energía térmica, aunque también podría realizar algo de trabajo sobre el entorno.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 5.1 La termodinámica es el estudio de la energía y sus transformaciones. En este capítulo nos hemos enfocado en la **termoquímica**, las transformaciones de energía (especialmente el calor) durante las reacciones químicas. Un objeto puede poseer energía de dos tipos: (1) **energía cinética**, que es la energía debida al movimiento del objeto; y (2) **energía potencial**, que es la energía que posee el objeto en virtud de su posición relativa con otros objetos. Por ejemplo, un electrón que se mueve cerca de un protón, tiene energía cinética debido a su movimiento y energía potencial, debida a la atracción electrostática del protón. La unidad SI para la energía es el **joule**

(J): $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$. Otra unidad de energía común es la **caloría** (cal), la cual fue definida originalmente como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de 1 g de agua en 1°C : $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$. Cuando estudiamos las propiedades termodinámicas, definimos a una cantidad específica de materia como el **sistema**. A todo lo que está fuera del sistema lo denominamos el **entorno**. Cuando estudiamos una reacción química, por lo general el sistema se compone de los reactivos y de los productos. Un sistema cerrado puede intercambiar energía, pero no materia con el entorno. Se puede transferir energía entre el sistema y el entorno en forma de trabajo o calor. El **trabajo** es la energía necesaria

para mover un objeto en contra de una **fuerza**. El **calor** es la energía que se transfiere de un objeto caliente a uno más frío. La **energía** es la capacidad de realizar un trabajo o de transferir calor.

Sección 5.2 La **energía interna** de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. La energía interna de un sistema puede cambiar debido a la energía que se transfiere entre el sistema y el entorno. De acuerdo con la **primera ley de la termodinámica**, el cambio en la energía interna de un sistema, ΔE , es la suma del calor q , transferida hacia o desde el sistema y el trabajo, w , realizado sobre o por el sistema: $\Delta E = q + w$. Tanto q como w tienen un signo que indica la dirección de la transferencia de energía. Cuando se transfiere calor del entorno al sistema, $q > 0$. De forma similar, cuando el entorno realiza trabajo sobre el sistema, $w > 0$. En un proceso **endotérmico** el sistema absorbe calor del entorno; en un proceso **exotérmico** el sistema libera calor al entorno. La energía interna, E , es una **función de estado**. El valor de cualquier función de estado sólo depende del estado o condición del sistema y no de los detalles de cómo llegó a dicho estado. El calor, q , y el trabajo, w , no son funciones de estado; sus valores dependen de la forma particular en la cual un sistema cambia de estado.

Secciones 5.3 y 5.4 Cuando se produce o se consume un gas durante una reacción química que ocurre a presión constante, el sistema podría realizar **trabajo presión-volumen** (P - V) contra la presión que prevalece. Por esta razón, definimos una nueva función de estado llamada **entalpía**, H , la cual está relacionada con la energía: $H = E + PV$. En un sistema en donde sólo está involucrado el trabajo presión-volumen de los gases, el cambio de entalpía del sistema, ΔH , es igual al calor ganado o perdido por el sistema a presión constante, $\Delta H = q_p$. En un proceso endotérmico, $\Delta H > 0$; en un proceso exotérmico, $\Delta H < 0$. Toda sustancia tiene una entalpía característica. En un proceso químico, la **entalpía de reacción** es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos: $\Delta H_{\text{rxn}} = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$. Las entalpías de una reacción siguen algunas reglas sencillas: (1) La entalpía de una reacción es proporcional a la cantidad de reactivo que reacciona. (2) Invertir una reacción modifica el signo de ΔH . (3) La entalpía de reacción depende de los estados físicos de los reactivos y de los productos.

Sección 5.5 La cantidad de calor que se transfiere entre el sistema y su entorno se mide experimentalmente mediante **calorimetría**. Un **calorímetro** mide el cambio de la temperatura que acompaña al proceso. El cambio de temperatura de un calorímetro depende de su **capacidad calorífica**, la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura en 1 K. A la capacidad calorífica de un mol de una sustancia pura se le llama **capacidad calorífica molar**; para un gramo de la sustancia, utilizamos el término **calor específico**. El agua tiene un calor específico muy alto, 4.18 J/g·K. La cantidad de calor, q , que absorbe una sustancia es el producto de su calor específico (C_e), su masa, y su cambio de temperatura: $q = C_e \times m \times \Delta T$. Si se lleva a cabo un experimento de

calorimetría bajo condiciones de presión constante, el calor transferido proporciona una medida directa del cambio de entalpía de la reacción. La calorimetría a volumen constante se lleva a cabo en un recipiente de volumen fijo llamado **bomba calorimétrica**. Las bombas calorimétricas se utilizan para medir el calor generado en las reacciones de combustión. El calor transferido bajo condiciones de volumen constante es igual a ΔE . Sin embargo, se pueden aplicar correcciones a los valores de ΔE para obtener las entalpías de combustión.

Sección 5.6 Debido a que la entalpía es una función de estado, ΔH sólo depende de los estados inicial y final del sistema. De esta manera, el cambio de entalpía de un proceso es el mismo si el proceso se lleva a cabo en una sola etapa o mediante una serie de etapas. La **ley de Hess** establece que si una reacción se lleva a cabo en una serie de etapas, el ΔH de la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía de las etapas. Por lo tanto, podemos calcular ΔH para cualquier proceso, siempre y cuando podamos escribir el proceso como una serie de etapas, para las cuales conozcamos ΔH .

Sección 5.7 La **entalpía de formación**, ΔH_f° , de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción en la que ésta se forma a partir de sus elementos constituyentes. El **cambio de entalpía estándar** de una reacción, ΔH° , es el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran a una presión de 1 atm y a una temperatura específica, por lo general de 298 K (25 °C). Si combinamos estos conceptos, tenemos que la **entalpía de formación estándar**, ΔH_f° , de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción que forma un mol de la sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable con todos los reactivos y los productos a 1 atm de presión y, por lo general a 298 K. Para cualquier elemento en su estado más estable a 298 K y 1 atm de presión, $\Delta H_f^\circ = 0$. El cambio de entalpía estándar para cualquier reacción se puede calcular fácilmente a partir de las entalpías de formación estándar de los reactivos y productos en la reacción.

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Sección 5.8 El **valor energético** de una sustancia es el calor liberado cuando un gramo de la sustancia hace combustión. Diferentes tipos de alimentos tienen distintos valores energéticos y diferentes habilidades para ser almacenados en el cuerpo. Los combustibles más comunes son los hidrocarburos que se encuentran en los **combustibles fósiles**, tales como **gas natural**, **petróleo** y **hulla**. La hulla es el combustible fósil más abundante, pero el azufre presente en la mayoría de la hulla provoca contaminación en el aire. En el futuro, la gasificación de la hulla podría ser una manera posible de utilizar recursos existentes como fuentes de energía limpia. Las fuentes de **energía renovable** incluyen la energía solar, energía eólica, biomasa y energía hidroeléctrica. La energía nuclear no utiliza combustibles fósiles, pero genera serios problemas con el manejo de desechos.

HABILIDADES CLAVE

- Convertir unidades de energía.
- Expresar las relaciones entre las cantidades q , w , ΔE y ΔH . Comprender las convenciones de sus signos, que incluyen la relación entre los signos de q y ΔH , para determinar si un proceso es exotérmico o endotérmico.

- Establecer la primera ley de la termodinámica.
- Comprender el concepto de una función de estado y ser capaz de dar ejemplos.
- Utilizar las ecuaciones termoquímicas para relacionar la cantidad de energía calorífica transferida en reacciones a presión constante (ΔH), con la cantidad de sustancia involucrada en la reacción.
- Calcular la transferencia de calor en un proceso a partir de mediciones de temperatura, junto con la capacidad calorífica o calor específico (calorimetría).
- Utilizar de la ley de Hess para determinar los cambios de entalpía de las reacciones.
- Utilizar las entalpías de formación estándar para calcular el ΔH° de las reacciones.

ECUACIONES CLAVE

- $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ [5.1]
- $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$ [5.4]
- $\Delta E = q + w$ [5.5]
- $w = -P\Delta V$ [5.7]
- $\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q_p$ [5.10]
- $q = C_e \times m \times \Delta T$ [5.22]
- $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \sum n\Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \sum m\Delta H^\circ_f(\text{reactivos})$ [5.31]

Energía cinética

El cambio en la energía interna

Relaciona el cambio en la energía interna con el calor y el trabajo (la primera ley de la termodinámica)

El trabajo realizado por un gas en expansión a presión constante

El cambio de entalpía a presión constante

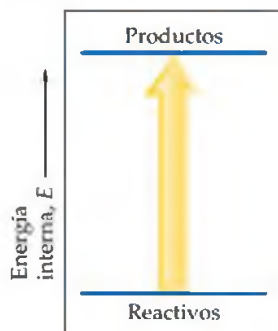
Calor ganado o perdido según el calor específico, la masa y el cambio de temperatura

Cambio de entalpía estándar de una reacción

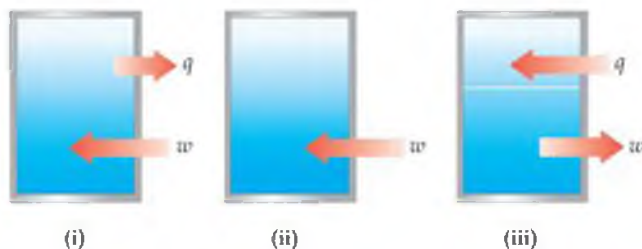
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

5.1 Imagine un libro que cae de un estante. En un momento en particular de la caída, el libro tiene una energía cinética de 13 J y una energía potencial con respecto al piso de 72 J. ¿Cómo cambia la energía cinética y la energía potencial del libro durante su caída? ¿Cuál es la energía cinética total justo al instante antes de que toque el piso? [Sección 5.1]

5.2 Considere el diagrama de energía que acompaña a este ejercicio. (a) ¿Este diagrama representa un aumento o una disminución en la energía interna del sistema? (b) ¿Cuál es el signo dado de ΔE para este proceso? (c) Si no existe trabajo asociado con el proceso, ¿es exotérmico o endotérmico? [Sección 5.2]



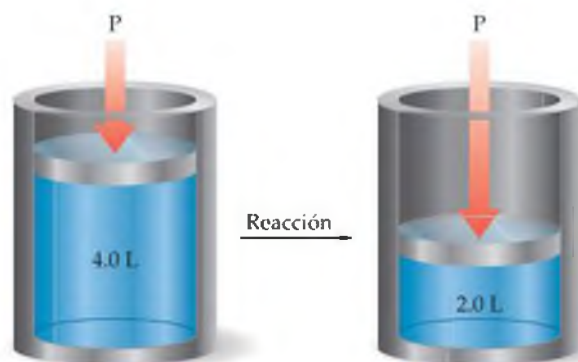
5.3 El contenido de la caja cerrada en cada una de las siguientes ilustraciones representa un sistema, y las flechas muestran los cambios del sistema durante cierto proceso. Las longitudes de las flechas repre-



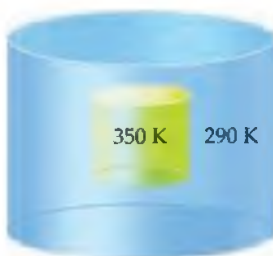
sentan las magnitudes relativas de q y w . (a) ¿Cuál de estos procesos es endotérmico? (b) ¿Para cuál de estos procesos, si lo hay, $\Delta E < 0$? (c) Para cuál proceso, si lo hay, existe una ganancia neta de energía interna? [Sección 5.2]

5.4 Imagine que se encuentra escalando una montaña. (a) ¿Será una función de estado la distancia que recorra hasta la cima? ¿Por qué sí o por qué no? (b) ¿Será una función de estado el cambio de elevación entre su campamento base y la cima? ¿Por qué sí o por qué no? [Sección 5.2]

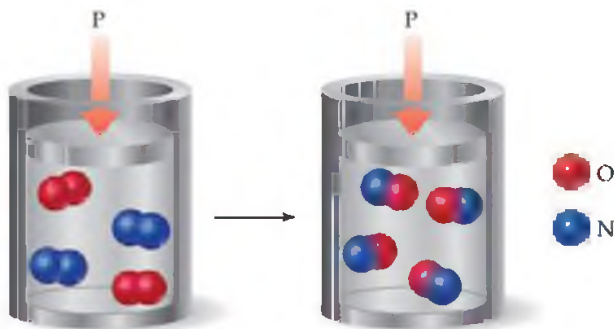
5.5 En el diagrama del cilindro que aparece abajo, ocurre un proceso químico a temperatura y presión constantes. (a) El signo de w , ¿está indicado por este cambio como positivo o negativo? (b) Si el proceso es endotérmico, durante el cambio ¿aumentará o disminuirá la energía interna del sistema dentro del cilindro? ¿ ΔE es positivo o negativo? [Secciones 5.2 y 5.3]



- 5.6** Imagine un contenedor colocado en una tina con agua, como muestra el diagrama que aparece a continuación. (a) Si el contenido del contenedor es el sistema, y el calor puede fluir a través de las paredes del contenedor, ¿cuáles cambios cualitativos se presentarán en las temperaturas del sistema y su entorno?, ¿cuál es el signo de q asociado con cada cambio? Desde la perspectiva del sistema, ¿el proceso es endotérmico o exotérmico? (b) Si el volumen y la presión del sistema se mantienen constantes durante el proceso, ¿cómo se relaciona el cambio de energía interna con el cambio de entalpía? [Secciones 5.2 y 5.3]

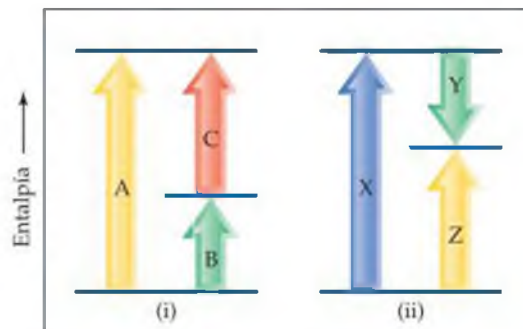


- 5.7** ¿Qué liberará más calor al enfriarse de 50 a 25 °C, 1 kg de agua o 1 kg de aluminio? ¿Cómo lo sabe? [Sección 5.5]
- 5.8** Se llevó a cabo una reacción en fase gaseosa dentro de un aparato diseñado para mantener una presión constante. (a) ¿Escriba una ecuación química balanceada para la reac-



ción involucrada, y prediga si w es positivo, negativo o igual a cero? (b) Utilizando los datos del apéndice C, determine ΔH para la formación de un mol del producto. ¿Por qué se le llama a este cambio de entalpía, entalpía de formación del producto involucrado? [Secciones 5.3 y 5.7]

- 5.9** Considere los dos diagramas que aparecen abajo. (a) Basándose en (i), escriba una ecuación que muestre cómo se relaciona ΔH_A con ΔH_B y ΔH_C . ¿Cómo es que el diagrama (i) y su ecuación, se relacionan con el hecho de que la entalpía es una función de estado? (b) Basándose en (ii), escriba una ecuación que relacione a ΔH_Z con los demás cambios de entalpía en el diagrama. (c) ¿Cómo se relacionan estos diagramas con la ley de Hess? [Sección 5.6]



- 5.10** El ΔH_{rxn} de la reacción representada por la ecuación que aparece a continuación, ¿es igual a la entalpía de formación estándar del $\text{CH}_3\text{OH}(l)$? ¿Por qué sí o por qué no? [Sección 5.7]



EJERCICIOS

La naturaleza de la energía

- 5.11** ¿De qué par de formas puede un objeto poseer o no energía? ¿Cómo difieren estas dos formas entre sí?
- 5.12** Suponga que lanza hacia arriba una pelota de tenis. (a) ¿Aumenta o disminuye la energía cinética de la pelota mientras toma mayor altura? (b) ¿Qué sucede con la energía potencial de la pelota mientras va hacia arriba? (c) Si aplicamos la misma cantidad de energía a una pelota del mismo tamaño que la pelota de tenis, pero con el doble de masa, ¿qué tan alto llegaría en comparación con la pelota de tenis? Explique sus respuestas.
- 5.13** (a) Calcule la energía cinética en joules de una pelota de golf de 45 g que se mueve a 61 m/s. (b) Convierta esta energía a calorías. (c) ¿Qué sucede con esta energía cuando la pelota aterriza en una trampa de arena?
- 5.14** (a) ¿Cuál es la energía en joules de una motocicleta de 850 lb que se mueve a 66 mph? (b) ¿Por qué factor cambiará la energía cinética si la velocidad de la motocicleta disminuye a 33 mph? (c) ¿A dónde se va la energía cinética de la motocicleta cuando el conductor frena para detenerla?
- 5.15** El uso de la Unidad Térmica Inglesa (Btu, por sus siglas en inglés) es común en la mayoría de los trabajos de ingeniería. Una Btu representa la cantidad de calor necesario para elevar 1 °F la temperatura de 1 lb de agua. Calcule el número de joules en una Btu.

- 5.16** Un watt es una medida de potencia (la razón del cambio de energía) igual a 1 J/s. (a) Calcule el número de joules en un kilowatt-hora. (b) Una persona adulta irradia calor al entorno, aproximadamente a la misma razón que un foco de 100 watts. ¿Cuál es la cantidad total de energía en kcal que irradia al entorno un adulto durante 24 horas?

- 5.17** (a) ¿Cuál es el significado del término *sistema* en termodinámica? (b) ¿Qué es un *sistema cerrado*?

- 5.18** En un estudio de termodinámica, un científico se enfoca en las propiedades de una disolución dentro de un aparato, como se puede apreciar en la figura. La disolución fluye de manera continua dentro del aparato por la parte superior y sale por la parte inferior, de tal manera que la cantidad de disolución en el aparato es constante con respecto al tiempo. (a) ¿Es la disolución en el aparato un sistema cerrado, abierto o aislado? Explique su respuesta. (b) ¿Si no es un sistema cerrado, qué podríamos hacer para que lo fuera?



- 5.19** (a) ¿Qué es el trabajo? (b) ¿Cómo determinamos la cantidad de trabajo realizado, dada la fuerza asociada con el trabajo?
- 5.20** (a) ¿Qué es el calor? (b) ¿Bajo qué condiciones se transfiere el calor de un objeto a otro?
- 5.21** Identifique la fuerza presente, y explique qué tipo de trabajo se realiza en cada uno de los siguientes casos: (a) usted

levanta un lápiz del escritorio; (b) un resorte se comprime a la mitad de su longitud normal.

- 5.22** Identifique la fuerza presente, y explique si se realiza trabajo cuando: (a) una partícula con carga positiva se mueve en un círculo, a una distancia fija de una partícula con carga negativa; (b) se retira de un imán un clavo de hierro.

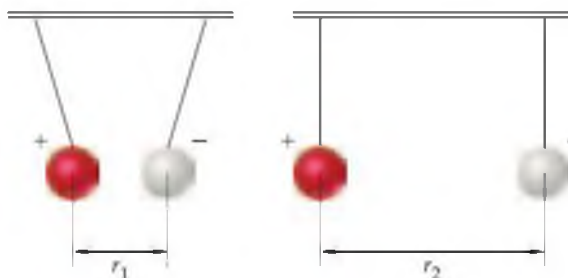
La primera ley de la termodinámica

- 5.23** (a) Enuncie la primera ley de la termodinámica. (b) ¿Qué entendemos por *energía interna* de un sistema? (c) ¿Cuáles son los medios para aumentar la energía interna de un sistema cerrado?
- 5.24** (a) Escriba una ecuación que exprese la primera ley de la termodinámica en términos de calor y de trabajo. (b) ¿Bajo qué condiciones las cantidades q y w serán números negativos?
- 5.25** Calcule ΔE , y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico para los siguientes casos: (a) un sistema absorbe 105 kJ de calor de su entorno mientras realiza 29 kJ de trabajo sobre su entorno; (b) $q = 150$ kJ y $w = -657$ J; (c) el sistema libera 57.5 kJ de calor mientras realiza 22.5 kJ de trabajo sobre su entorno.
- 5.26** Para los siguientes procesos, calcule el cambio en la energía interna del sistema y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico: (a) un globo se calienta al agregar 850 J de calor, se expande y realiza 382 J de trabajo en la atmósfera; (b) una muestra de 50 g de agua se enfría de 30 a 15 °C, por lo que pierde aproximadamente 3140 J de calor. (c) Una reacción química libera 6.47 kJ de calor y no realiza trabajo alguno sobre su entorno.
- 5.27** Un gas se confina dentro de un cilindro con un pistón y un calentador eléctrico, como aparece en la figura. Suponga que se aplica una corriente al calentador de tal manera que se suministran 100 J de energía. Considere dos situaciones diferentes. En el caso (1) se le permite al pistón moverse mientras se suministra la energía. En el caso (2) el pistón está fijo, de modo que no se puede mover. (a) ¿En cuál de los casos el gas tiene mayor temperatura, después de aplicar la energía eléctrica? Ex-



plique su respuesta. (b) ¿Qué puede decir respecto a los valores de q y w para cada uno de los casos? (c) ¿Qué puede decir respecto a los valores relativos de ΔE para el sistema (el gas en el cilindro), en los dos casos?

- 5.28** Considere un sistema que consta de dos esferas con cargas opuestas que cuelgan mediante cuerdas y están separadas una distancia r_1 , como podemos ver en la siguiente figura. Suponga que se separan a una mayor distancia r_2 , que se mueven separadas a lo largo de una pista. (a) ¿Cuál es el cambio, si existe, en la energía potencial del sistema? (b) ¿Cuál es el efecto, si lo hay, que tiene este proceso sobre el valor de ΔE ? (c) ¿Qué puede decir respecto a q y w para este proceso?



- 5.29** (a) ¿Qué significa el término *función de estado*? (b) Dé un ejemplo de una cantidad que sea una función de estado y otra que no lo sea. (c) ¿El trabajo es una función de estado? ¿Por qué sí o por qué no?
- 5.30** Indique cuál de los procesos siguientes es independiente de la trayectoria por la cuál ocurre el cambio: (a) el cambio en la energía potencial cuando transferimos un libro de una mesa a un estante; (b) el calor liberado cuando un cubo de azúcar es oxidado a $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (c) el trabajo que se realiza al quemarse un galón de gasolina.

Entalpía

- 5.31** (a) ¿Por qué por lo general, es más fácil medir el cambio de entalpía que el cambio interno de energía interna? (b) Para un proceso dado a presión constante, ΔH es negativo. ¿El proceso es endotérmico o exotérmico?
- 5.32** (a) Bajo qué condición el cambio de entalpía de un proceso es igual a la cantidad de calor transferido hacia y desde el sistema? (b) Durante un proceso a presión constante, el sistema absorbe calor del entorno. ¿Aumenta o disminuye la entalpía del sistema durante el proceso?
- 5.33** Dado un ΔH para un proceso que ocurre a presión constante. ¿Qué información adicional necesita para determinar el ΔE del proceso?

- 5.34** Suponga que la reacción en fase gaseosa $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ se lleva a cabo dentro de un recipiente a volumen y temperatura constantes. ¿El cambio de calor representará un ΔH o un ΔE ? Si existe diferencia, ¿cuál cantidad es más grande para esta reacción? Explique.

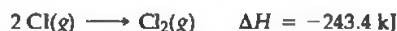
- 5.35** Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como podemos ver en la figura 5.3. Cuando el gas experimenta una reacción química en particular, libera 79 kJ de calor hacia su entorno y realiza 18 kJ de trabajo P-V en su entorno. ¿Cuáles son los valores de ΔH y ΔE para este proceso?
- 5.36** Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como podemos ver en la figura 5.3. Cuando

agregamos 378 J de calor al gas, se expande y realiza 56 J de trabajo en el entorno. ¿Cuáles son los valores de ΔH y ΔE para este proceso?

- 5.37** La combustión completa del ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}(l)$, para formar $\text{H}_2\text{O}(l)$ y $\text{CO}_2(g)$ a presión constante libera 871.7 kJ de calor por mol de CH_3COOH . (a) Escriba una ecuación termoquímica balanceada para esta reacción. (b) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.

- 5.38** La descomposición del carbonato de zinc, $\text{ZnCO}_3(s)$, en óxido de zinc, $\text{ZnO}(s)$ y $\text{CO}_2(g)$ a presión constante requiere la adición de 71.5 kJ de calor por mol de ZnCO_3 . (a) Escriba una ecuación termoquímica balanceada para la reacción. (b) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.

- 5.39** Considere la siguiente reacción, la cual ocurre a temperatura y presión ambiente:



Bajo estas condiciones, ¿cuál tiene la entalpía más alta, $2\text{Cl}(g)$ o $\text{Cl}_2(g)$?

- 5.40** Sin consultar las tablas, prediga cuál de los siguientes casos tiene la mayor entalpía: (a) 1 mol de $\text{CO}_2(s)$ o 1 mol de $\text{CO}_2(g)$ a la misma temperatura, (b) 2 moles de átomos de hidrógeno o 1 mol de H_2 , (c) 1 mol de $\text{H}_2(g)$ y 0.5 mol de $\text{O}_2(g)$ a 25 °C o 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(g)$ a 25 °C, (d) 1 mol de $\text{N}_2(g)$ a 100 °C o 1 mol de $\text{N}_2(g)$ a 300 °C.

- 5.41** Considere la siguiente reacción:



(a) ¿Es endotérmica o exotérmica? (b) Calcule la cantidad de calor transferida cuando 2.4 g de $\text{Mg}(s)$ reaccionan a presión constante. (c) ¿Cuántos gramos de MgO se producen durante el cambio de entalpía de -96.0 kJ? (d) ¿Cuántos kilojoules de calor se absorben cuando se descomponen 750 g de $\text{MgO}(s)$ en $\text{Mg}(s)$ y $\text{O}_2(g)$ a presión constante?

- 5.42** Considere la siguiente reacción:



(a) ¿Se absorbe o se libera el calor en el transcurso de la reacción? (b) Calcule la cantidad de calor transferida cuando 45.0 g de $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ se descomponen mediante la reacción a temperatura constante. (c) Para una muestra dada de CH_3OH , el cambio de entalpía en la reacción es de 25.8 kJ. ¿Cuántos gramos de gas hidrógeno se producen? ¿Cuál es el valor de ΔH cuando se invierte la reacción anterior? (d) Cuántos kilojoules de calor se liberan cuando reaccio-

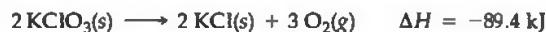
nan por completo 50.9 g de $\text{CO}(g)$ con $\text{H}_2(g)$ para formar $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ a presión constante?

- 5.43** Cuando se mezclan disoluciones que contienen iones plata y iones cloruro, se precipita el cloruro de plata:



(a) Calcule el ΔH para producir 0.200 moles de AgCl mediante esta reacción. (b) Calcule el ΔH para producir 2.50 g de AgCl . (c) Calcule el ΔH cuando se disuelven en agua 0.150 mol de AgCl .

- 5.44** En alguna época, una manera común de formar pequeñas cantidades de gas oxígeno en el laboratorio era calentar KClO_3 :



Para esta reacción, calcule el ΔH de formación de (a) 0.632 mol de O_2 y (b) 8.57 g de KCl . (c) La descomposición del KClO_3 , procede de manera espontánea al calentarse. ¿Cree que la reacción inversa, la formación de KClO_3 a partir de KCl y O_2 , sea factible bajo condiciones normales? Explique sus respuestas.

- 5.45** Considere la combustión de metanol líquido, $\text{CH}_3\text{OH}(l)$:



$$\Delta H = -726.5 \text{ kJ}$$

(a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción inversa? (b) Balancee la ecuación directa con coeficientes enteros. ¿Cuál es el ΔH para la reacción representada por esta ecuación? (c) ¿Cuál es más probable que tenga condiciones termodinámicas más favorables, la reacción directa o la inversa? (d) Si la reacción se escribiera para producir $\text{H}_2\text{O}(g)$ en lugar de $\text{H}_2\text{O}(l)$, ¿esperaría que la magnitud de ΔH aumentara, disminuyera o permaneciera igual? Explique su respuesta.

- 5.46** Considere la descomposición del benceno líquido, $\text{C}_6\text{H}_6(l)$, en acetileno gaseoso, $\text{C}_2\text{H}_2(g)$:



(a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción inversa? (b) ¿Cuál es el ΔH para la formación de 1 mol de acetileno? (c) ¿Cuál es más probable que tenga condiciones termodinámicas más favorables, la reacción directa o la inversa? (d) Si se consume $\text{C}_6\text{H}_6(g)$ en lugar de $\text{C}_6\text{H}_6(l)$, ¿esperaría que el ΔH aumentara, disminuyera o permaneciera igual? Explique su respuesta.

Calorimetría

- 5.47** (a) ¿Cuáles son las unidades de la capacidad calorífica molar? (b) ¿Cuáles son las unidades del calor específico? (c) Si conoce el calor específico del cobre, ¿qué información adicional necesita para calcular la capacidad calorífica de una pieza de tubería de cobre en particular?

- 5.48** Dos objetos sólidos, A y B, se colocan en agua hirviendo y se permite que alcancen la temperatura del agua. Luego, se sacan y se colocan cada uno en un vaso de precipitados que contienen 1000 g de agua a 10.0 °C. El objeto A incrementa la temperatura del agua en 3.50 °C, el objeto B incrementa la temperatura del agua en 2.60 °C. (a) ¿Cuál objeto tiene la mayor capacidad calorífica? (b) ¿Qué puede decir acerca de los calores específicos de A y B?

- 5.49** (a) ¿Cuál es el calor específico del agua líquida? (b) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua líquida? (c) ¿Cuál es la capacidad calorífica de 185 g de agua líquida? (d) ¿Cuántos kJ de calor se necesitan para elevar la temperatura de 10.00 kg de agua líquida de 24.6 a 46.2 °C?

- 5.50** (a) ¿Cuál sustancia de la tabla 5.2 requiere la menor cantidad de energía para aumentar la temperatura de 50.0 g de esa sustancia en 10 K? (b) Calcule la energía necesaria para este cambio de temperatura.

- 5.51** El calor específico del hierro metálico es igual a 0.450 J/g·K. ¿Cuántos J de calor se necesitan para elevar la temperatura de un bloque de hierro de 1.05 kg de 25.0 a 88.5 °C?

5.52 El calor específico del etilenglicol es de 2.42 J/g·K. ¿Cuántos J de calor son necesarios para elevar la temperatura de 62.0 g de etilenglicol de 13.1 a 40.5 °C?

5.53 Cuando una muestra de 9.55 g de hidróxido de sodio de 9.55 g se disuelve en 100.0 g de agua en un calorímetro del tipo de vasos de café (Figura 5.17), la temperatura se eleva de 23.6 a 47.4 °C. Calcule el ΔH (en kJ/mol NaOH) para el proceso de disolución



Asuma que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura.

5.54 (a) Cuando una muestra de 3.88 g de nitrato de amonio sólido se disuelve en 60.0 g de agua en un calorímetro del tipo de vasos de café (Figura 5.17), la temperatura desciende de 23.0 a 18.4 °C. Calcule ΔH (en kJ/mol NH_4NO_3) para el proceso de disolución



Asuma que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura. (b) ¿es un proceso endotérmico o exotérmico?

5.55 Una muestra de 2.200 g de quinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) se quema en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 7.854 kJ/°C. La temperatura del calorímetro se incrementa de 23.44 a 30.57 °C. ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de quinona? ¿Por mol de quinona?

5.56 Una muestra de 1.800 g de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 11.66 kJ/°C. La temperatura del calorímetro más su contenido aumentó de 21.36 a 26.37 °C. (a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la bomba calorimétrica. (b) ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de fenol? ¿Por mol de fenol?

5.57 En condiciones de volumen constante, el calor de combustión de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) es de 15.57 kJ/g. Una muestra de 2.500 g de glucosa se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro se incrementó de 20.55 a 23.25 °C. (a) ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro? (b) Si el tamaño de la muestra de glucosa hubiera sido exactamente del doble, ¿cuál habría sido el cambio de temperatura del calorímetro?

5.58 En condiciones de volumen constante, el calor de combustión del ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) es de 26.38 kJ/g. Una muestra de 1.640 g de ácido benzoico se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro se incrementó de 22.25 a 27.20 °C. (a) ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro? (b) Se quema una muestra de 1.320 g de una nueva sustancia orgánica en el mismo calorímetro. La temperatura del calorímetro se incrementa de 22.14 a 26.82 °C. ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de la nueva sustancia? (c) Suponga que al cambiar de muestras, se pierde una porción del agua dentro del calorímetro. ¿De qué manera, si lo hace, modificaría este cambio la capacidad calorífica del calorímetro?

Ley de Hess

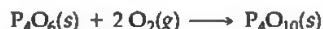
5.59 ¿Cuál es la relación entre la ley de Hess y el hecho de que H es una función de estado?

5.60 Considere las siguientes reacciones hipotéticas:



(a) Utilice la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía para la reacción $\text{A} \longrightarrow \text{C}$. (b) Construya un diagrama de entalpía para las sustancias A, B y C, y muestre cómo se aplica la ley de Hess.

5.61 Calcule el cambio de la entalpía para la reacción



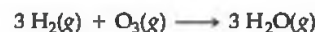
Dadas las siguientes entalpías de la reacción:



5.62 A partir de las entalpías de reacción:



Calcule el calor de reacción



5.63 A partir de las entalpías de reacción



Calcule el ΔH para la reacción de etileno con F_2 :



5.64 De acuerdo con los siguientes datos



Utilice la ley de Hess para calcular el ΔH para la reacción



Entalpías de formación

5.65 (a) ¿Qué significa el término *condiciones estándar*, con respecto a los cambios de entalpía? (b) ¿Qué significa el término *entalpía de formación*? (c) ¿Qué significa el término *entalpía de formación estándar*?

5.66 (a) ¿Por qué son tan útiles las tablas de entalpías de formación estándar? (b) ¿Cuál es el valor de la entalpía de formación estándar de un elemento en su forma más estable? (c) Escriba la ecuación química para la reacción cuyo cambio de entalpía es la entalpía de formación estándar de la glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$, $\Delta H_f^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]$.

5.67 Para cada uno de los siguientes compuestos, escriba una ecuación termoquímica balanceada que represente la formación de un mol del compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar y utilice el apéndice C para obtener el valor de ΔH_f° : (a) $\text{NH}_3(\text{g})$, (b) $\text{SO}_2(\text{g})$, (c) $\text{RbClO}_3(\text{s})$, (d) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$.

5.68 Escriba las ecuaciones balanceadas que describen la formación de los siguientes compuestos, a partir de los elementos en sus estados estándar, y utilice el apéndice C para obtener los valores de sus entalpías de formación estándar: (a) $\text{HBr}(\text{g})$, (b) $\text{AgNO}_3(\text{s})$, (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, (d) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$.

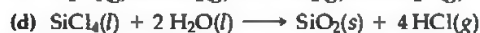
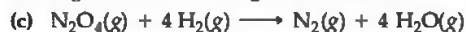
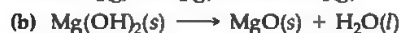
5.69 A la siguiente se le conoce como la reacción de la termita [Figura 5.7(b)]:



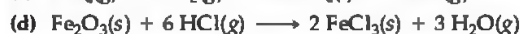
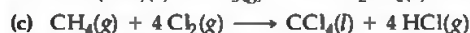
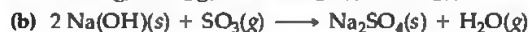
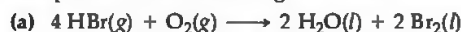
La reacción altamente exotérmica se utiliza para la soldadura de unidades masivas, tales como las hélices de grandes barcos. Calcule el ΔH° para esta reacción, utilizando las tablas de entalpías de formación estándar del apéndice C.

5.70 Muchos encendedores contienen butano líquido, $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{l})$. Utilizando las entalpías de formación estándar, calcule la cantidad de calor producido cuando 5.00 g de butano hacen combustión completa en el aire, bajo condiciones normales.

5.71 Utilizando los valores del apéndice C, calcule el cambio de entalpía estándar de cada una de las siguientes reacciones:



5.72 Utilizando los valores del apéndice C, calcule el valor de ΔH° para cada una de las siguientes reacciones:



5.73 La combustión completa de 1 mol de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) libera 1790 kJ:



$$\Delta H^\circ = -1790 \text{ kJ}$$

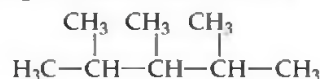
Utilice esta información junto con los datos del apéndice C para calcular la entalpía de formación de la acetona.

5.74 El carburo de calcio (CaC_2) reacciona con agua para formar acetileno (C_2H_2) y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A partir del dato de la entalpía de la reacción siguiente y de los datos del apéndice C, calcule el ΔH_f° para el $\text{CaC}_2(\text{s})$:



$$\Delta H^\circ = -127.2 \text{ kJ}$$

5.75 La gasolina está compuesta principalmente por hidrocarburos, muchos de los cuales tienen 8 átomos de carbono, llamados *octanos*. Uno de los octanos que arde de manera más limpia es un compuesto llamado 2,3,4-trimetilpentano, que tiene la siguiente fórmula estructural:



La combustión completa de un mol de este compuesto a $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ da como resultado $\Delta H^\circ = -5064.9 \text{ kJ/mol}$.

(a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de 1 mol de $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$. (b) Escriba una ecuación balanceada para la formación de $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ a partir de sus elementos. (c) Mediante la información en este problema y con los datos de la tabla 5.3, calcule el ΔH_f° para el 2,3,4-trimetilpentano.

5.76 El naftaleno (C_{10}H_8) es un compuesto aromático sólido que con frecuencia se vende en forma de bolitas para combatir la polilla. La combustión completa de esta sustancia a 25°C genera $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y produce 5154 kJ/mol. (a) Escriba las ecuaciones balanceadas para la formación de naftaleno a partir de sus elementos y para su combustión. (b) Calcule la entalpía de formación estándar del naftaleno.

5.77 El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) actualmente se mezcla con gasolina, y se utilizan como combustible de automóviles. (a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión del etanol líquido en el aire. (b) Calcule el cambio de la entalpía estándar para la reacción, asuma que el $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ es un producto. (c) Calcule el calor producido por litro de etanol cuando hace combustión en condiciones de presión constante. El etanol tiene una densidad de 0.789 g/mL. (d) Calcule la masa de CO_2 producida por kJ de calor emitido.

5.78 El metanol (CH_3OH) se utiliza como combustible en automóviles de carreras. (a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de metanol líquido en el aire. (b) Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción, asuma que el $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ es un producto. (c) Calcule el calor producido por la reacción por litro de metanol. El metanol tiene una densidad de 0.791 g/mL. (d) Calcule la masa de CO_2 producida por kJ de calor emitido.

Alimentos y combustibles

5.79 (a) ¿Qué significa el término *valor energético*? (b) Como alimento, ¿cuál representa una mayor fuente de energía, 5 g de grasas o 9 g de carbohidratos?

5.80 (a) ¿Por qué las grasas son idóneas para almacenar energía en el cuerpo humano? (b) Cierta fritura está compuesta por 12% de proteínas, 14% de grasas y el resto de carbohidratos. ¿Qué porcentaje del contenido calórico de este alimento es grasa? (c) ¿Cuántos gramos de proteínas suministran el mismo valor energético que 25 g de grasas?

5.81 Una porción de crema de hongos contiene 7 g de grasas, 9 g de carbohidratos y 1 g de proteína. Estime el número de calorías que hay en una porción.

5.82 Una libra de chocolates confitados M&M[®] contiene 96 g de grasas, 320 g de carbohidratos y 21 g de proteínas. ¿Cuál es el valor energético en kJ de una porción de 42 g (aproximadamente 1.5 oz)? ¿Cuántas Calorías proporciona?

5.83 El calor de combustión de la fructosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, es -2812 kJ/mol . Si una fresca y deliciosa manzana que pesa 4.23 oz (120 g) contiene 16.0 g de fructosa, ¿cuál es el contenido calórico que la fructosa aporta a la manzana?

5.84 El calor de combustión del etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, es -1367 kJ/mol . Un lote de vino Sauvignon Blanc contiene 10.6% de etanol en masa. Asuma que la densidad del vino es de

1.0 g/mL. ¿Qué contenido calórico tiene el alcohol (etanol) de un vaso de vino de 6 oz (177 mL)?

- 5.85** Las entalpías de formación estándar del propino (C_3H_4), propileno (C_3H_6) y propano (C_3H_8) gaseosos son +185.4, +20.4 y -103.8 kJ/mol, respectivamente. (a) Calcule el calor desprendido por mol en la combustión de cada sustancia para producir $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. (b) Calcule el calor que se desprende en la combustión de 1 kg de cada sustan-

cia. (c) ¿Cuál es el combustible más eficiente en términos del calor que se desprende por unidad de masa?

- 5.86** Es interesante comparar el “valor energético” de un hidrocarburo en un mundo donde el agente de combustión es el flúor y no el oxígeno. La entalpía de formación del $\text{CF}_4(\text{g})$ es -679.9 kJ/mol. ¿Cuál de las dos siguientes reacciones es la más exotérmica?



EJERCICIOS ADICIONALES

- 5.87** A 20 °C (aproximadamente la temperatura ambiente), la velocidad promedio de las moléculas de N_2 en el aire es de 1050 mph. (a) ¿Cuál es la velocidad promedio en m/s? (b) ¿Cuál es la energía cinética (en J) de una molécula de N_2 que se mueve a esta velocidad? (c) ¿Cuál es la energía cinética total de 1 mol de moléculas de N_2 que se mueven a esta velocidad?

- 5.88** Suponga que una clavadora olímpica que pesa 52.0 kg ejecuta un clavado recto desde la plataforma de 10 m. En el punto más alto del clavado, la clavadora se encuentra a 10.8 m sobre la superficie del agua. (a) ¿Cuál es la energía potencial de la clavadora en la altura máxima del clavado, con respecto a la superficie del agua? (b) Asuma que toda la energía potencial de la clavadora se convierte en energía cinética en la superficie del agua, ¿a qué velocidad en m/s entrará la clavadora al agua? (c) ¿La clavadora realiza algún trabajo al entrar al agua? Explique su respuesta.

- 5.89** Cuando un mol de hielo seco, $\text{CO}_2(\text{s})$, se convierte en $\text{CO}_2(\text{g})$ a presión atmosférica y -78 °C, el calor que absorbe el sistema excede el incremento de la energía interna del CO_2 . ¿Por qué sucede esto? ¿Qué sucede con la energía sobrante?

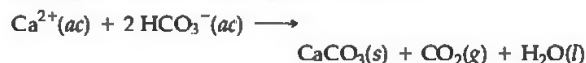
- 5.90** Las bolsas de aire que proporcionan protección en los automóviles en el caso de un accidente se expanden debido a una rápida reacción química. Desde el punto de vista de los reactivos químicos que forman el sistema, ¿qué signos cree que tengan q y w en el proceso?

- [5.91]** Una lata de aluminio de un refresco se coloca en un congelador. Más tarde, se observa que la lata se ha reventado y el contenido está congelado. Se realizó trabajo sobre la lata para reventarla. ¿De dónde provino la energía para este trabajo?

- [5.92]** Una muestra de gas está contenida en un arreglo cilindro-pistón; y experimenta el cambio de estado que muestra el dibujo que aparece a continuación. (a) Primero, asuma que el cilindro y el pistón son aislantes térmicos perfectos que no permiten la transferencia de calor. ¿Cuál es el valor de q

para el cambio de estado? ¿Cuál es el signo de w para el cambio de estado? ¿Qué podemos decir respecto a ΔE para el cambio de estado? (b) Ahora asuma que el cilindro y el pistón están hechos de un conductor térmico tal como un metal. Durante el cambio de estado, el cilindro se calienta al tacto. ¿Cuál es el signo de q para el cambio de estado en este caso? Describa la diferencia en el estado del sistema al final del proceso para los dos casos. ¿Qué puede comentar respecto a los valores relativos de ΔE ?

- [5.93]** Las estalactitas y estalagmitas de piedra caliza se forman en las grutas debido a la siguiente reacción:



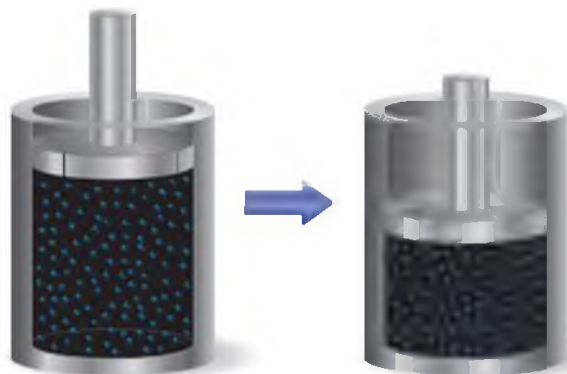
Si se forma 1 mol de CaCO_3 a 298 K y 1 atm de presión, la reacción realiza 2.47 kJ de trabajo P-V cuando el CO_2 gaseoso formado regresa a la atmósfera. Al mismo tiempo, se absorben 38.95 kJ de calor del ambiente. ¿Cuáles son los valores de ΔH y de ΔE para esta reacción?

- [5.94]** Considere los sistemas que aparecen en la figura 5.9. En un caso, la batería se descarga por completo cuando la corriente pasa por un calefactor, y en el otro caso se descarga al operar un ventilador. Ambos casos ocurren a presión constante. En ambos casos el cambio de estado del sistema es el mismo: la batería, que estaba totalmente cargada, queda totalmente descargada. Sin embargo, en uno de los casos el calor desprendido es grande, y en el otro es pequeño. ¿Será el cambio de entalpía el mismo para ambos casos? si no, ¿cómo podemos considerar a la entalpía una función de estado? si lo es, ¿qué puede decir en este caso sobre la relación entre el cambio de entalpía y q , al compararla con otras que ya hemos considerado?

- 5.95** El cambio de entalpía para derretir hielo a 0 °C y presión atmosférica constante es de 6.01 kJ/mol. Calcule la cantidad de energía requerida para derretir un iceberg moderadamente grande con una masa de 1.25 millones de toneladas métricas. (Una tonelada métrica es igual a 1000 kg).

- 5.96** Si comparamos la energía asociada con una tormenta de lluvia y aquella asociada con un explosivo convencional, nos damos una idea de la inmensa cantidad de energía asociada con una tormenta. (a) El calor de vaporización del agua es de 44.0 kJ/mol. Calcule la cantidad de energía liberada al condensar suficiente vapor de agua para formar 0.50 pulgadas de lluvia sobre un área de una milla cuadrada. (b) La energía liberada cuando explota una tonelada de dinamita es de 4.2×10^6 kJ. Calcule el número de toneladas de dinamita necesarias para proporcionar la energía de la tormenta del inciso (a).

- 5.97** Se diseñó una casa con mecanismos pasivos para aprovechar la energía solar. Al interior de la casa se incorporaron ladrillos que actúan como absorbentes de calor. Cada ladrillo



pesa aproximadamente 1.8 kg. El calor específico del ladrillo es de 1.8 J/g·K. ¿Cuántos ladrillos se deben incorporar en el interior de la casa para proporcionar la misma capacidad calorífica total de 1.7×10^3 gal de agua?

- [5.98] Un calorímetro de vasos de café del tipo que aparece en la figura 5.17 contiene 150.0 g de agua a 25.1 °C. Un bloque de cobre metálico que pesa 121.0 g se calienta a 100.4 °C, al colocarlo dentro de un recipiente con agua hirviendo. El calor específico del Cu(s) es 0.385 J/g·K. El Cu se agrega al calorímetro, y después de un tiempo el contenido del vaso alcanza una temperatura constante de 30.1 °C. (a) Determine la cantidad de calor, en J, que pierde el bloque de cobre. (b) Determine la cantidad de calor que gana el agua. El calor específico del agua es 4.18 J/g·K. (c) La diferencia entre sus respuestas de los incisos (a) y (b) se debe a la pérdida de calor a través de los vasos de unicel (espuma de poliestireno) y del calor necesario para elevar la temperatura de la pared interior del aparato. La capacidad calorífica del calorímetro es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del aparato (los vasos y las tapas) en 1 K. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/K. (d) ¿Cuál sería la temperatura final del sistema si todo el calor que pierde el bloque de cobre lo absorbiera el agua en el calorímetro?

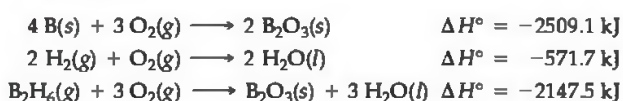
- [5.99] (a) Cuando una muestra de 0.235 g de ácido benzoico hace combustión dentro de una bomba calorimétrica, la temperatura alcanza 1.642 °C. Cuando se quema una muestra de 0.265 g de cafeína, $C_8H_{10}O_2N_4$, la temperatura alcanza 1.525 °C. Utilizando el valor de 26.38 kJ/g como el calor de combustión del ácido benzoico, calcule el calor de combustión por mol de cafeína a volumen constante. (b) Asuma que existe una incertidumbre de 0.002 °C en cada lectura de temperatura, y que las masas de las muestras se miden con una de 0.001 g, ¿cuál es la incertidumbre del valor calculado para el calor de combustión por mol de cafeína?

- 5.100 ¿Cuántos gramos de metano [$CH_4(g)$] deben hacer combustión para calentar 1.00 kg de agua de 25.0 a 90.0 °C, asuma que el $H_2O(l)$ es un producto y un 100% de eficiencia en la transferencia de calor?

- 5.101 Los alimentos listos para comer son alimentos para militares, los cuales pueden calentarse en parrillas sin flama. El calor se produce mediante la siguiente reacción: $Mg(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$. (a) Calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción. (b) Calcule el número de gramos de Mg necesarios en esta reacción para liberar suficiente energía para incrementar la temperatura de 25 mL de agua de 15 a 85 °C.

- 5.102 La combustión de metano en oxígeno puede generar tres productos diferentes que contienen carbono: hollín (partículas de grafito muy finas), $CO(g)$ y $CO_2(g)$. (a) Escriba tres ecuaciones balanceadas para la reacción de gas metano con oxígeno para producir estos tres productos. En cada caso asuma que el $H_2O(l)$ es el único producto adicional. (b) Determine las entalpías estándar para las reacciones del inciso (a). (c) Por qué, cuando el suministro de oxígeno es el adecuado, el $CO_2(g)$ es el producto con carbono que predomina en la combustión del metano?

- 5.103 (a) Calcule la entalpía de formación estándar del diborano (B_2H_6) gaseoso mediante la siguiente información termoquímica:



- (b) El pentaborano (B_5H_9) es otro hidruro de boro. ¿Cuál experimento o experimentos tendrá que realizar para obtener los datos necesarios para calcular el calor de formación del $B_5H_9(l)$? Explique su respuesta escribiendo y sumando las reacciones químicas aplicables.

- 5.104 A partir de los siguientes datos para tres combustibles potenciales, calcule cuál de ellos podría proporcionar la mayor energía por unidad de volumen:

Combustible	Densidad a 20° C (g/cm ³)	Entalpía molar de combustión kJ/mol
Nitroetano, $C_2H_5NO_2(l)$	1.052	-1368
Etanol, $C_2H_5OH(l)$	0.789	-1367
Metilhidracina, $CH_3N_2(l)$	0.874	-1305

- 5.105 Los hidrocarburos acetileno (C_2H_2) y benceno (C_6H_6) tienen la misma fórmula empírica. El benceno es un hidrocarburo "aromático", inusualmente estable debido a su estructura. (a) Utilizando los datos del apéndice C, determine el cambio de la entalpía estándar para la reacción $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$. (b) ¿Cuál tiene una entalpía mayor, 3 moles de acetileno gaseoso o 1 mol de benceno líquido? (c) Determine el valor energético, en kJ/g, del acetileno y del benceno.

- [5.106] El amoníaco, (NH_3) hierve a -33 °C; a esta temperatura tiene una densidad de 0.81 g/cm³. La entalpía de formación de $NH_3(g)$ es -46.2 kJ/mol, y la entalpía de vaporización del $NH_3(l)$ es de 23.2 J/mol. Calcule el cambio de entalpía, al quemar 1 L de NH_3 líquido en el aire para obtener $N_2(g)$ y $H_2O(g)$. ¿Cómo se compara esto con el ΔH de la combustión completa de 1 L de metanol líquido, $CH_3OH(l)$? Para el $CH_3OH(l)$, su densidad a 25 °C es 0.792 g/cm³, y el ΔH_f° es igual a -239 kJ/mol.

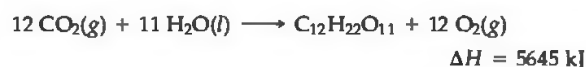
- [5.107] A continuación se listan tres hidrocarburos comunes que contienen cuatro carbonos, junto con sus entalpías de formación estándar:

Hidrocarburo	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
1,3-butadieno	$C_4H_6(g)$	111.9
1-buteno	$C_4H_8(g)$	1.2
n-butano	$C_4H_{10}(g)$	-124.7

- (a) Para cada una de estas sustancias, calcule la entalpía molar de combustión a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (b) Calcule el valor energético en kJ/g de cada uno de estos compuestos. (c) Para cada hidrocarburo, determine el porcentaje en masa de hidrógeno. (d) Mediante la comparación de sus respuestas a los incisos (b) y (c), proponga una relación entre el contenido de hidrógeno y el valor energético de los hidrocarburos.

- 5.108 Los dos azúcares comunes, glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), son carbohidratos. Sus entalpías de formación estándar aparecen en la tabla 5.3. Mediante estos datos: (a) calcule la entalpía de combustión molar a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ para los dos azúcares; (b) calcule la entalpía de combustión por gramo de cada azúcar; (c) determine cómo se compara su respuesta al inciso (b) con el valor energético promedio de los carbohidratos explicados en la sección 5.8.

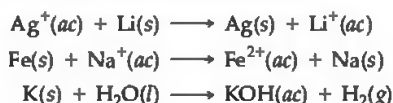
- 5.109** Un hombre de 200 lb de peso decide aumentar a su rutina de ejercicio el subir tres tramos de escaleras (45 ft) 20 veces por día. Se da cuenta de que el trabajo necesario para incrementar su energía potencial de esta manera le permitirá comer una orden extra de papas a la francesa, 245 Cal, sin subir de peso. ¿Será correcta esta suposición?
- 5.110** El Sol proporciona cerca de 1.0 kilowatt de energía por cada metro cuadrado de superficie (1.0 kW/m², donde un watt = 1 J/s). Las plantas producen un equivalente aproximado de 0.20 g de sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) por hora por metro cuadrado. Suponiendo que la sacarosa se produce de la siguiente manera, calcule el porcentaje de luz solar utilizada para producir sacarosa.



- [5.111]** Se estima que la cantidad de dióxido de carbono neta generada por fotosíntesis sobre la superficie de la Tierra es de 5.5×10^{16} g/yr de CO₂. Asuma que todo el carbono se convierte en glucosa. (a) Calcule la energía almacenada por fotosíntesis sobre la superficie de la Tierra por año en kJ. (b) Calcule la velocidad promedio de conversión de energía solar en energía vegetal en MW (1 W = 1 J/s). Una planta nuclear grande produce alrededor de 10³ MW. ¿Cuántas plantas nucleares como ésta son necesarias para igualar la conversión de energía solar?

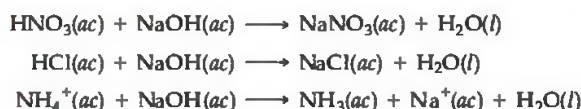
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 5.112** Considere la combustión de una sola molécula de CH₄(g) para formar H₂O(l) como producto. (a) ¿Cuánta energía, en J, se produce durante esta reacción? (b) Un fotón de rayos X típico tiene una energía de 8 keV. ¿Cómo se compara la energía de combustión con la energía de un fotón de rayos X?
- 5.113** Considere la disolución de NaCl en agua, como aparece en la figura 4.3. Asuma que el sistema consta de 0.1 mol de NaCl y 1 L de agua. Si consideramos que el NaCl se disuelve fácilmente en el agua y que sus iones son estabilizados en gran medida por ella, como aparece en la figura, ¿es correcto concluir que la disolución de NaCl en agua da como resultado una menor entalpía para el sistema? Explique su respuesta. ¿Cuál evidencia experimental analizaría para comprobar la respuesta anterior?
- 5.114** Considere las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción no balanceadas en disolución acuosa:



(a) Balancee cada una de las siguientes reacciones. (b) Mediante los datos del apéndice C, calcule ΔH° para cada una de las reacciones. (c) Basándose en los valores que obtuvo para ΔH° , ¿cuál de las reacciones esperaría que tuviera condiciones termodinámicas favorables? (esto es, ¿cuál esperaría que fuera espontánea?) (d) Utilice la serie de actividad para predecir cuál de estas reacciones deben ocurrir. (Sección 4.4) ¿Estos resultados coinciden con lo que concluyó en el inciso (c) de este problema?

- [5.115]** Considere las siguientes reacciones de neutralización de ácidos que involucran la base fuerte NaOH(ac):



(a) Mediante los datos del apéndice C, calcule el ΔH° para cada una de las reacciones. (b) Como vimos en la sección 4.3, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico son ácidos fuertes. Escriba las ecuaciones iónicas netas para la neutralización de estos ácidos. (c) Compare los valores de ΔH° para las dos primeras reacciones. ¿Qué puede concluir? (d) En la tercera ecuación el NH₄⁺(ac) actúa como un ácido. Basándose en el valor de ΔH° para esta reacción, ¿cree que es un ácido fuerte o un ácido débil? Explique su respuesta.

- 5.116** Considere dos disoluciones, la primera consiste en 50.0 mL de CuSO₄ 1.00 M y la segunda en 50.0 mL de KOH 2.00 M.

Cuando las dos disoluciones se mezclan dentro de un calorímetro a presión constante, se forma un precipitado y la temperatura de la mezcla se eleva de 21.5 a 27.7 °C. (a) Antes de mezclarse, ¿cuántos gramos de Cu están presentes en la disolución de CuSO₄? (b) Prediga la identidad del precipitado en la reacción. (c) Escriba las ecuaciones iónicas netas y completas para la reacción que ocurre cuando se mezclan las dos disoluciones. (d) A partir de los datos calorimétricos, calcule el ΔH para la reacción que ocurre en la mezcla. Asuma que el calorímetro absorbe solamente una cantidad de calor insignificante, que el volumen total de la disolución es de 100.0 mL, y que el calor específico y la densidad de la disolución después de mezclarse son los mismos que los del agua pura.

- 5.117** La reacción de precipitación entre el AgNO₃(ac) y el NaCl(ac) se lleva a cabo de la siguiente manera:



(a) Utilizando el apéndice C, calcule el ΔH° para la ecuación iónica neta de esta reacción. (b) ¿Qué valor esperaría que tuviera ΔH° para la ecuación molecular global, en comparación con el valor para la ecuación iónica neta? Explique su respuesta. (c) Utilice los resultados de los incisos (a) y (b) junto con los datos del apéndice C, para determinar el valor del ΔH° del AgNO₃(ac).

- [5.118]** Una muestra de un hidrocarburo hace combustión completa en O₂(g) para producir 21.83 g de CO₂(g), 4.47 g de H₂O(g) y 311 kJ de calor. (a) ¿Cuál es la masa de la muestra de hidrocarburo que hizo combustión? (b) ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? (c) Calcule el valor de ΔH° por cada unidad de la fórmula empírica del hidrocarburo. (d) ¿Cree que el hidrocarburo es uno de los que aparecen listados en el apéndice C? Explique su respuesta.

- 5.119** La molécula del metano, CH₄, tiene la geometría que muestra la figura 2.21. Imagine un proceso hipotético en el cual la molécula de metano se “expande”, extendiendo simultáneamente los cuatro enlaces de C–H hasta el infinito. Entonces tenemos el proceso



(a) Compare este proceso con la inversa de la reacción que representa la entalpía de formación estándar. (b) Calcule el cambio de entalpía en cada caso. ¿Cuál es el proceso más endotérmico? ¿Qué explica la diferencia en los valores de ΔH° ? (c) Suponga que 3.45 g de CH₄(g) reaccionan con 1.22 g F₂(g), y se forman CF₄(g) y HF(g) como productos únicos. ¿Cuál es el reactivo limitante en esta reacción? Si la reacción se efectúa a presión constante, ¿qué cantidad de calor se libera?

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS



LOS TUBOS DE VIDRIO DE LAS LUCES DE NEÓN contienen diversos gases que pueden ser excitados con electricidad. La luz se produce cuando los átomos excitados eléctricamente regresan a sus estados de más baja energía.

A CONTINUACIÓN...

- 6.1 La naturaleza ondulatoria de la luz**
Aprenderemos que la luz (energía radiante, o *radiación electromagnética*) tiene propiedades ondulatorias y, por lo tanto, se caracteriza por su *longitud de onda*, *frecuencia* y *velocidad*.
- 6.2 Energía cuantizada y fotones**
Veremos que diversos experimentos indican que la radiación electromagnética presenta también propiedades de partícula y puede describirse en términos de *fotones*, “partículas” de luz.
- 6.3 Espectros de líneas y el modelo de Bohr**
Analizaremos el hecho de que los átomos emiten luz de colores característicos (*espectros de líneas*), cuando se les estimula adecuadamente. Los espectros de líneas proporcionan claves sobre el acomodo de los electrones en los átomos. Los experimentos muestran que los electrones existen sólo en ciertos niveles de energía alrededor de un núcleo, y que la energía está relacionada con el movimiento que realiza un electrón de un nivel a otro. El modelo atómico de Bohr representa al átomo como un sistema solar en miniatura, en el que el núcleo del átomo sería el “Sol” alrededor del cual orbitan los electrones, como lo hacen los planetas.
- 6.4 El comportamiento ondulatorio de la materia**
Veremos que la materia también tiene propiedades ondulatorias que se manifiestan en una escala atómica. Debido a la dualidad fundamental partícula-onda de la materia, resulta imposible determinar de manera simultánea la posición y el movimiento exactos de un electrón en un átomo (*Principio de incertidumbre de Heisenberg*).
- 6.5 Mecánica cuántica y orbitales atómicos**
Descubriremos que la mecánica clásica trata a la materia como partículas, mientras que la mecánica cuántica la trata como ondas. Veremos que es posible describir la existencia del electrón en los átomos pensando en el electrón como una onda permanente que rodea al núcleo. Las *funciones de onda* que describen matemáticamente la posición del electrón y la energía de un átomo se conocen como *orbitales atómicos*. Los orbitales pueden describirse con una notación abreviada mediante los *números cuánticos*.
- 6.6 Representaciones de orbitales**
Veremos cómo dibujar orbitales e interpretar gráficas de la densidad electrónica.
- 6.7 Átomos polieletrónicos**
Reconoceremos que los niveles de energía de un electrón en un átomo se alteran cuando se encuentran varios electrones en el átomo. El electrón en sí tiene una propiedad mecánica-cuántica llamada *espín*. El *principio de exclusión de Pauli* establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (tres para el orbital y uno para el espín). Por lo tanto, un orbital puede tener un máximo de dos electrones.
- 6.8 Configuraciones electrónicas**
En esta sección nos daremos cuenta de que conocer las energías de los orbitales, así como algunas características fundamentales de los electrones descritas por la *ley de Hund*, nos permiten determinar la forma en que los electrones se distribuyen en los diferentes orbitales de un átomo (*configuraciones electrónicas*).
- 6.9 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica**
Observaremos que la configuración electrónica de un átomo se relaciona con la ubicación del elemento en la tabla periódica.

¿QUÉ SUCEDE CUANDO alguien enciende una luz de neón?

Los electrones de los átomos de neón, los cuales se excitan hacia un nivel de energía más alto por medio de la electricidad, emiten luz cuando regresan hacia un nivel de energía más bajo.

El agradable resplandor que resulta se explica mediante uno

de los descubrimientos más revolucionarios del siglo XX, es decir, la *teoría cuántica*.

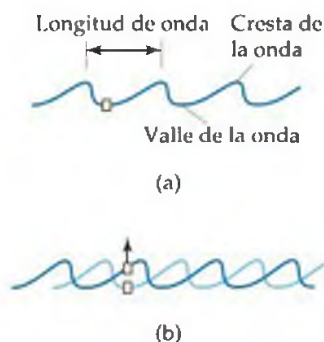
Esta teoría explica mucho del comportamiento de los electrones en los átomos. Veremos que el comportamiento de los electrones de un átomo es muy diferente a cualquier cosa que veamos en nuestro mundo macroscópico.

En este capítulo estudiaremos la teoría cuántica y su importancia en la química.

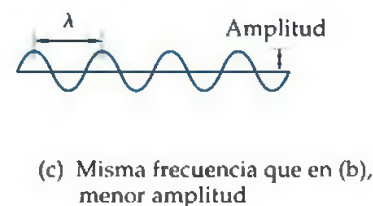
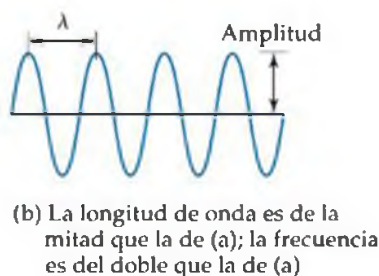
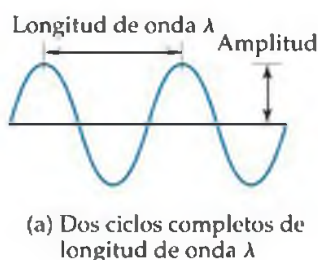
Comenzaremos analizando más de cerca la naturaleza de la luz y cómo la teoría cuántica cambió nuestra descripción de ella. Exploraremos algunas de las herramientas que se utilizan en la *mecánica cuántica*, la “nueva” física que tuvo que desarrollarse para describir correctamente a los átomos. Después utilizaremos la teoría cuántica para



▲ **Figura 6.1 Ondas en el agua.** El movimiento de un barco en el agua forma ondas. La variación regular de las crestas y valles nos permite percibir el movimiento, o *propagación*, de las ondas.



▲ **Figura 6.2 Características de las ondas de agua.** (a) La distancia entre los puntos correspondientes en cada onda se conoce como *longitud de onda*. En este dibujo, los dos puntos correspondientes son dos crestas, pero podrían ser otros dos puntos correspondientes, como dos valles adyacentes. (b) El número de veces por segundo que el corcho se mueve hacia arriba y hacia abajo se conoce como *frecuencia* de la onda.



describir los arreglos de los electrones en los átomos, lo que conocemos como la **estructura electrónica** de los átomos. La estructura electrónica de un átomo se refiere al número de electrones en un átomo, así como a la distribución de los electrones alrededor del núcleo y sus energías. Veremos que la descripción cuántica de la estructura electrónica de los átomos nos ayuda a entender el arreglo elegante de los elementos en la tabla periódica; por ejemplo, por qué el helio y el neón son gases no reactivos, mientras que el sodio y el potasio son metales blandos reactivos. En los siguientes capítulos veremos cómo se utilizan los conceptos de la teoría cuántica para explicar las tendencias en la tabla periódica y la formación de enlaces entre átomos.

6.1 LA NATURALEZA ONDULATORIA DE LA LUZ

Gran parte del conocimiento actual sobre la estructura electrónica de los átomos provino del análisis de la luz que emiten o absorben las sustancias. Sin embargo, para comprender la estructura electrónica debemos aprender primero un poco más sobre la luz. La luz que podemos apreciar con nuestros ojos, *luz visible*, es un ejemplo de **radiación electromagnética**. Debido a que ésta transporta la energía a través del espacio, también se le conoce como *energía radiante*. Existen muchos tipos de radiación electromagnética además de la luz visible. Estas diferentes formas, como las ondas de radio que llevan la música hasta nuestros radios, la radiación infrarroja (calor) de una chimenea ardiente y los rayos X que utiliza un dentista pueden parecer muy diferentes entre sí, pero comparten ciertas características fundamentales.

Todos los tipos de radiación electromagnética se mueven a través del vacío a una velocidad de 3.00×10^8 m/s, la *velocidad de la luz*. Todas tienen características ondulatorias parecidas a las ondas que se mueven en el agua. Las ondas en el agua resultan de la energía que se le transmite, tal vez por lanzar una piedra al agua o por el movimiento de un barco en la superficie del agua (Figura 6.1 ◀). Esta energía se hace evidente por los movimientos hacia arriba y hacia abajo del agua.

La sección transversal de una onda de agua (Figura 6.2 ◀) muestra que es periódica, lo que significa que el patrón de las crestas y valles se repite a intervalos regulares. La distancia entre dos crestas adyacentes (o entre dos valles adyacentes) se conoce como **longitud de onda**. El número de longitudes de onda completas, o **ciclos**, que pasan por un punto dado cada segundo es la **frecuencia** de la onda. Podemos medir la frecuencia de una onda en el agua contando el número de veces por segundo que un corcho en el agua se mueve en un ciclo completo de movimientos hacia arriba y hacia abajo.

Al igual que con las ondas de agua podemos asignar una frecuencia y una longitud a las ondas electromagnéticas, como muestra la figura 6.3 ▼. Éstas y otras

▼ **Figura 6.3 Características de las ondas electromagnéticas.** La energía radiante tiene características ondulatorias; ésta consiste en ondas electromagnéticas. Observe que entre más corta es la longitud de onda, λ , mayor es la frecuencia, ν . La longitud de onda en (b) es la mitad de larga que en (a), y la frecuencia de la onda en (b) es, por lo tanto, el doble de grande que la frecuencia en (a). La *amplitud* de la onda se relaciona con la intensidad de la radiación, la cual es la máxima extensión de la oscilación de la onda. En estos diagramas la amplitud se mide como la distancia vertical entre la línea media de la onda y su cresta. Las ondas en (a) y (b) tienen la misma amplitud. La onda en (c) tiene la misma frecuencia que la de (b), pero su amplitud es menor.

ondas características de la radiación electromagnética se deben a las oscilaciones periódicas en las intensidades de los campos eléctrico y magnético asociados con la radiación.

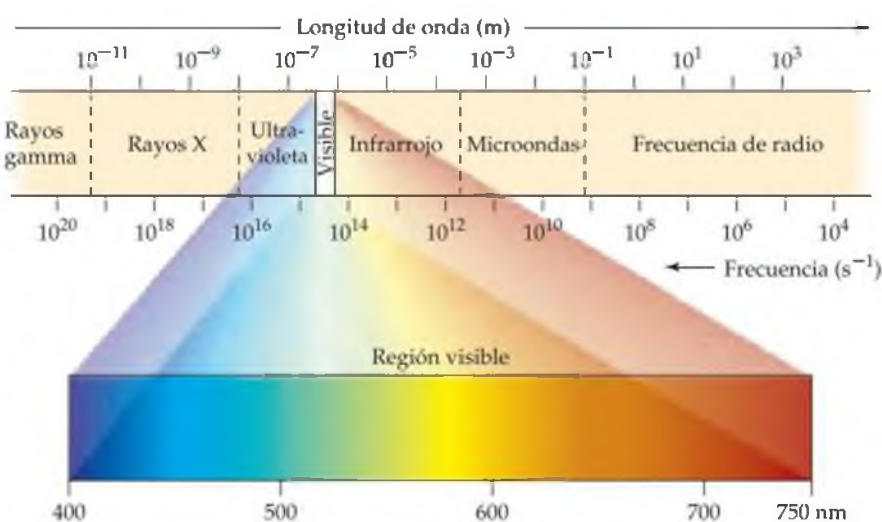
La velocidad de las ondas de agua puede variar dependiendo de cómo son creadas; por ejemplo, las ondas producidas por una lancha motora veloz viajan más rápido que las producidas por un bote de remos. En contraste, toda la radiación electromagnética se mueve a la misma velocidad, es decir, la velocidad de la luz. Como resultado, la longitud de onda y la frecuencia de la radiación electromagnética siempre se relacionan de manera directa. Si la longitud de onda es grande, existirán menos ciclos de la onda pasando por un punto cada segundo, y la frecuencia será menor. De forma inversa, para una onda con alta frecuencia, la onda debe tener una longitud de onda corta, es decir, la distancia entre las crestas de las ondas es pequeña. Esta relación inversa entre la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética puede expresarse mediante la ecuación

$$c = \lambda \nu \quad [6.1]$$

donde c es la velocidad de la luz, λ (lambda) es la longitud de onda y ν (nu) es la frecuencia.

¿Por qué las distintas formas de radiación electromagnética tienen propiedades diferentes? Sus diferencias se deben a sus distintas longitudes de onda, las cuales se expresan en unidades de longitud. La figura 6.4 ▲ muestra los distintos tipos de radiación electromagnética en orden creciente de longitud de onda, una visualización llamada *espectro electromagnético*. Observe que las longitudes de onda abarcan un intervalo enorme. Las longitudes de onda de los rayos gamma son parecidas a los diámetros del núcleo de un átomo, mientras que las longitudes de ondas de las ondas de radio pueden ser más largas que un campo de fútbol. Observe también que la luz visible, la que corresponde a las longitudes de onda de entre 400 y 700 nm (4×10^{-7} m a 7×10^{-7} m), es una porción extremadamente pequeña del espectro electromagnético. Podemos ver la luz visible gracias a las reacciones químicas que desencadena en nuestros ojos. La unidad de longitud generalmente elegida para expresar la longitud de onda depende del tipo de radiación, como muestra la tabla 6.1 ▼.

La frecuencia se expresa en ciclos por segundo, una unidad también conocida como *hertz* (Hz). Como se entiende que hay ciclos involucrados, las unidades de frecuencia en general se dan simplemente como “por segundo”, lo cual se denota como s^{-1} o /s. Por ejemplo, una frecuencia de 820 kilohertz (kHz), una frecuencia típica para una estación de radio AM, podría escribirse como 820 kHz, 820,000 Hz, $820,000 s^{-1}$ u $820,000/s$.



▲ **Figura 6.4 Espectro electromagnético.** Las longitudes de onda del espectro oscilan desde los rayos gamma que son muy cortas, hasta las ondas de radio que son muy largas. Observe que el color de la luz visible puede expresarse cuantitativamente mediante la longitud de onda.

TABLA 6.1 ■ Unidades comunes de longitud de onda para radiación electromagnética

Unidad	Símbolo	Longitud (m)	Tipo de radiación
Angstrom	Å	10 ⁻¹⁰	Rayos X
Nanómetro	nm	10 ⁻⁹	Ultravioleta, visible
Micrómetro	μm	10 ⁻⁶	Infrarrojo
Milímetro	mm	10 ⁻³	Microonda
Centímetro	cm	10 ⁻²	Microonda
Metro	m	1	TV, radio
Kilómetro	km	1000	Radio

Un panorama detallado

LA VELOCIDAD DE LA LUZ

¿Cómo sabemos que la luz tiene una velocidad y que no se mueve infinitamente rápido?

A finales del siglo xvii, el astrónomo danés Ole Rømer (1644-1710) midió las órbitas de varias lunas de Júpiter. Estas lunas se mueven mucho más rápido que la nuestra; tienen órbitas de 1-7 días y son eclipsadas por la sombra de Júpiter en cada revolución. Durante muchos meses, Rømer midió las discrepancias de hasta 10 minutos en los tiempos de estas órbitas. Razonó que una explicación posible para las discrepancias era que Júpiter se encontraba más lejos de la Tierra en diferentes momentos del año. Entonces, la luz del Sol, la cual se reflejaba en Júpiter y finalmente en su telescopio, tenían que viajar más lejos en diferentes épocas del año. Los datos de Rømer condujeron a una estimación de 3.5×10^8 m/s para la velocidad de la luz. En 1704, Isaac Newton (1643-1727) utilizó estimaciones de la distancia del Sol a la Tierra y el tiempo que necesitaba la luz para recorrer esa distancia para calcular la velocidad de la luz como $2.4 - 2.7 \times 10^8$ m/s.

En 1927, A.A. Michelson (1852-1931) realizó un famoso experimento para determinar la velocidad de la luz. Michelson configuró un sistema de espejos giratorios en la cima del Monte Wilson en el sur de California (Figura 6.5 ▶). El sistema de espejos reflejaba la luz desde la cima del Monte Wilson hasta la cima del Monte San Antonio, a 22 millas de distancia, en donde otro sistema de espejos reflejaba de regreso la luz hacia el Monte Wilson. Si la velocidad de la luz era instantánea, o un múltiplo exacto de la velocidad de regreso desde el espejo giratorio, el punto de luz reflejado aparecería exactamente superpuesto en

el punto original. Michelson pudo cambiar la velocidad del espejo giratorio y medir pequeños desplazamientos en la posición del punto reflejado. El valor para la velocidad de la luz (en el aire), según este experimento es de $2.9980 \pm 0.0002 \times 10^8$ m/s. La principal fuente de error es la distancia entre los espejos en las cimas de ambas montañas, la cual se midió dentro de un quinto de pulgada en 22 millas.



▲ **Figura 6.5** Vista del Monte San Antonio desde la cima del Monte Wilson. Hay una distancia entre las montañas de 22 millas.



■ EJERCICIO RESUELTO 6.1 | Conceptos de longitud de onda y frecuencia

Al margen aparecen dos ondas electromagnéticas. (a) ¿Qué onda tiene mayor frecuencia? (b) Si una onda representa la luz visible y la otra representa radiación infrarroja, ¿cuál es cuál?

SOLUCIÓN

(a) La onda de abajo tiene mayor longitud de onda (una distancia mayor entre las crestas). A mayor longitud de onda, menor frecuencia ($\nu = c/\lambda$). Por lo tanto, la onda inferior tiene menor frecuencia y la superior tiene mayor frecuencia.

(b) El espectro electromagnético (Figura 6.4) indica que la radiación infrarroja tiene una longitud de onda mayor que la luz visible. Entonces, la onda inferior corresponde a la radiación infrarroja.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si una de las ondas al margen representa luz azul y la otra luz roja, ¿cuál es cuál?

Respuesta: La porción extendida de luz visible de la figura 6.4 nos indica que la luz roja tiene una mayor longitud de onda que la luz azul. La onda inferior tiene mayor longitud de onda (menor frecuencia), por lo que sería la luz roja.

■ EJERCICIO RESUELTO 6.2 | Cómo calcular la frecuencia a partir de la longitud de onda

La luz amarilla emitida por una lámpara de vapor de sodio para alumbrado público tiene una longitud de onda de 589 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la longitud de onda, λ , de la radiación y se nos pide calcular su frecuencia, ν .

Estrategia: La relación entre la longitud de onda (la cual conocemos) y la frecuencia (que es la incógnita) se da por la ecuación 6.1. Podemos resolver esta ecuación para ν y

después utilizar los valores de λ y c para obtener una respuesta numérica (la velocidad de la luz, c , es una constante fundamental cuyo valor es 3.00×10^8 m/s).

Resolución: Al resolver la ecuación 6.1 para la frecuencia tenemos $\nu = c/\lambda$. Cuando sustituimos los valores de c y λ , observamos que las unidades de longitud de estas dos cantidades son diferentes. Convertimos la longitud de onda de nanómetros a metros para que las unidades se cancelen:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \text{ nm}} \right) \left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right) = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Comprobación: Esta alta frecuencia es razonable debido a la longitud de onda corta. Las unidades son adecuadas, ya que la frecuencia tiene unidades de “por segundo”, o s^{-1} .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Un láser utilizado en cirugía de la vista para unir las retinas desprendidas produce una radiación con una longitud de onda de 640.0 nm. Calcule la frecuencia de esta radiación. (b) Una estación de radio FM transmite radiación electromagnética a una frecuencia de 103.4 MHz (megahertz; $\text{MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$). Calcule la longitud de onda de esta radiación. La velocidad de la luz es 2.998×10^8 m/s, con cuatro cifras significativas.

Respuestas: (a) $4.688 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, (b) 2.901 m.

▲ PIÉNSELO UN POCO

Los rayos X penetran nuestro cuerpo, pero no por luz visible. ¿Esto se debe a que los rayos X viajan más rápido que la luz visible?

6.2 ENERGÍA CUANTIZADA Y FOTONES

Aunque el modelo ondulatorio de la luz explica muchos aspectos de su comportamiento, no puede explicar varios fenómenos. Tres de éstos son importantes en particular para que comprendamos cómo interactúa la radiación electromagnética con los átomos: (1) la emisión de luz que proviene de objetos calientes (llamada *radiación de cuerpo negro*, debido a que los objetos estudiados se ven negros antes de calentarse); (2) la emisión de electrones proveniente de superficies metálicas en las que incide la luz (*efecto fotoeléctrico*), y (3) la emisión de luz de átomos de gas electrónicamente excitados (*espectros de emisión*). En esta sección estudiaremos los dos primeros fenómenos y en la sección 6.3 el tercero.

Objetos calientes y cuantización de energía

Cuando los sólidos se calientan, emiten radiación, como muestra el brillo rojo de los quemadores de una estufa eléctrica, y la luz blanca brillante de una bombilla de tungsteno. La distribución de la longitud de onda de la radiación depende de la temperatura; un objeto caliente que se torna rojo se encuentra menos caliente que uno que se torna blanco (Figura 6.6 ▶). A finales del siglo XIX, varios físicos estudiaron este fenómeno tratando de entender la relación entre la temperatura, la intensidad y las longitudes de onda de las radiaciones emitidas. Las leyes de la física que prevalecían entonces no podían explicar estas observaciones.

En 1900 un físico alemán, llamado Max Planck (1858-1947), resolvió el problema asumiendo que los átomos sólo podían emitir o absorber energía en “paquetes” discretos de cierto tamaño mínimo. Planck dio el nombre de **cuanto** (lo que significa “cantidad fija”) a la cantidad más pequeña de energía que puede emitirse o absorberse como radiación electromagnética. Propuso que la energía, E , de un solo cuanto es igual a una constante por la frecuencia de la radiación:

$$E = h\nu \quad [6.2]$$

La constante h se conoce como **constante de Planck** y tiene un valor de 6.626×10^{-34} joules-segundo (J-s). De acuerdo con la teoría de Planck, la materia puede emitir o absorber energía sólo en múltiplos enteros de $h\nu$, tal como $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, y así sucesivamente. Por ejemplo, si la cantidad de energía emitida por un átomo es $3h\nu$, decimos que se emitieron 3 cuantos de energía. Como la energía



▲ **Figura 6.6 El color como una función de la temperatura.** El color e intensidad de la luz emitida por un objeto caliente depende de la temperatura del objeto. La temperatura es mayor en el centro de este flujo de acero fundido. Como resultado, la luz emitida desde el centro es más intensa, y tiene una longitud de onda menor.



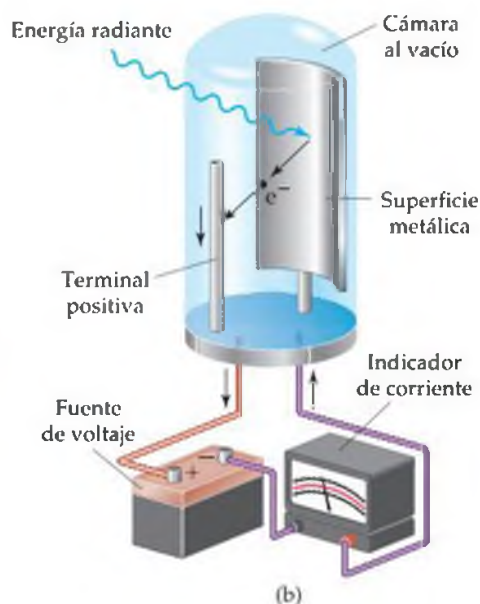
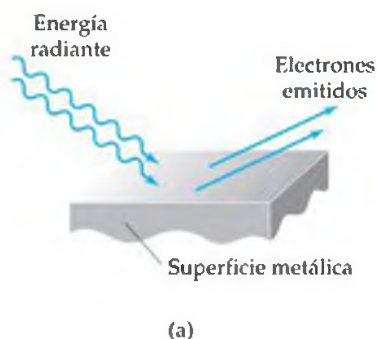
▲ **Figura 6.7 Un modelo de energía cuantizada.** La energía potencial de una persona que sube por una rampa (a) se incrementa de manera uniforme y continua, mientras que la de una persona que sube por una escalera (b) se incrementa de escalón en escalón, de forma cuantizada.

continuos y no cuantizados, o “escalonados”? Observe que la constante de Planck es un número extremadamente pequeño. Así, un cuanto de energía, $h\nu$, es una cantidad extremadamente pequeña. Las reglas de Planck sobre la ganancia o pérdida de energía siempre son las mismas, ya sea que se refieran a objetos cuyos tamaños se encuentren en la escala cotidiana o a objetos microscópicos. Sin embargo, con los objetos macroscópicos cotidianos, la ganancia o pérdida de un solo cuanto de energía pasa desapercibida por completo. En contraste, cuando tratamos con materia en el nivel atómico, el efecto de las energías cuantizadas es mucho más significativo.

PIÉNSELO UN POCO

La temperatura de las estrellas se mide a través de sus colores. Por ejemplo, las estrellas rojas tienen una temperatura menor que las blancas azuladas. ¿De qué forma esta escala de temperatura es consistente con la suposición de Planck?

▼ **Figura 6.8 El efecto fotoeléctrico.** Cuando los fotones provenientes de una energía suficientemente grande chocan contra una superficie metálica, el metal emite electrones, como en (a). El efecto fotoeléctrico es la base de la fotocelda que aparece en (b). Los electrones emitidos son atraídos hacia la terminal positiva. Como resultado, fluye corriente en el circuito. Las fotoceldas se utilizan en medidores de luz fotográficos, así como en diversos dispositivos electrónicos.



El efecto fotoeléctrico y los fotones

Algunos años después de que Planck presentara su teoría, los científicos comenzaron a ver su utilidad en un gran número de observaciones experimentales. Reconocieron que la teoría de Planck llevaba consigo las semillas de una revolución en la forma en que vemos el mundo físico. En 1905, Albert Einstein (1879-

1955) utilizó la teoría cuántica de Planck para explicar el **efecto fotoeléctrico**, el cual se ilustra en la figura 6.8. Los experimentos habían mostrado que la luz que incidía en una superficie metálica limpia ocasionaba que la superficie emitiera electrones. Cada metal tiene una frecuencia mínima de luz debajo de la cual no se emiten electrones. Por ejemplo, la luz con una frecuencia de $4.60 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ o mayor ocasionará que el cesio metálico emita electrones, pero la luz con una frecuencia menor no tiene efecto alguno.

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein asumió que la energía radiante que incidía sobre la superficie metálica no se comportaba como una onda, sino como si se tratara de un flujo de paquetes diminutos de energía. Cada paquete de energía, llamado **fotón**, se comporta como una partícula diminuta. Al ampliar la teoría

cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada fotón debía tener una energía igual a la constante de Planck por la frecuencia de la luz:

$$\text{Energía del fotón} = E = h\nu \quad [6.3]$$

Por lo tanto, la misma energía radiante está cuantizada.

En condiciones adecuadas, un fotón puede incidir sobre una superficie metálica y ser absorbido. Cuando esto ocurre, el fotón puede transferir su energía a un electrón del metal. Se necesita cierta cantidad de energía, llamada *función trabajo*, para que un electrón supere las fuerzas de atracción que lo retienen en el metal. Si los fotones de la radiación que inciden sobre el metal tienen menos energía que la función trabajo, los electrones no adquieren la energía suficiente para que se emitan de la superficie metálica, incluso si el haz de luz es intenso. Si los fotones de la radiación tienen energía suficiente, los electrones son emitidos desde el metal. Si los fotones tienen más de la energía mínima requerida (energía de umbral) para liberar electrones, el exceso de energía se hace evidente como la energía cinética de los electrones emitidos. Einstein ganó el Premio Nobel de Física en 1921 por explicar el efecto fotoeléctrico.

Para comprender mejor lo que es un fotón, imagine que tiene una fuente de luz que produce radiación con una sola longitud de onda. Además suponga que prende y apaga la luz cada vez más rápido para generar destellos de energía cada vez más pequeños. La teoría fotónica de Einstein nos indica que en algún momento obtendríamos el destello más pequeño de energía, dado por $E = h\nu$. El destello más pequeño de energía consiste en un solo fotón de luz.

■ EJERCICIO RESUELTO 6.3 | Energía de un fotón

Calcule la energía de un fotón de luz amarilla con una longitud de onda de 589 nm.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular la energía, E , de un fotón, dada $\lambda = 589$ nm.

Estrategia: Utilizamos la ecuación 6.1 para convertir la longitud de onda en frecuencia:

$$\nu = c/\lambda$$

Después utilizamos la ecuación 6.3 para calcular la energía:

$$E = h\nu$$

Resolución: La frecuencia, ν , se calcula a partir de la longitud de onda dada, como muestra el Ejercicio resuelto 6.2:

$$\nu = c/\lambda = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

El valor de la constante de Planck, h , está dada tanto en el texto como en la tabla de constantes físicas que aparece en la portada interior del libro, por lo que podemos calcular con facilidad E :

$$E = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Comentario: Si un fotón de energía radiante proporciona $3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$, entonces un mol de estos fotones proporcionará

$$(6.02 \times 10^{23} \text{ fotones/mol})(3.37 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}) = 2.03 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

Ésta es la magnitud de las entalpías de reacción (Sección 5.4), por lo que la radiación puede romper enlaces químicos para producir lo que conocemos como *reacciones fotoquímicas*.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Un láser emite luz con una frecuencia de $4.69 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuál es la energía de un fotón de la radiación de este láser? (b) Si el láser emite una pulsación de energía que contiene 5.0×10^{17} fotones de esta radiación, ¿cuál es la energía total de esta pulsación? (c) Si el láser emite $1.3 \times 10^{-2} \text{ J}$ de energía durante una pulsación, ¿cuántos fotones se emiten durante esa pulsación?

Respuestas: (a) $3.11 \times 10^{-19} \text{ J}$, (b) 0.16 J , (c) 4.2×10^{16} fotones.

La idea de que la energía de la luz depende de su frecuencia nos ayuda a comprender los diversos efectos que tienen distintos tipos de radiación electromagnética sobre la materia. Por ejemplo, la frecuencia alta (longitud de onda corta) de los rayos X (Figura 6.4) ocasiona que los fotones de los rayos X tengan tanta energía



▲ **Figura 6.9 Gigantes de la cuántica.** Niels Bohr (izquierda) con Albert Einstein. Bohr (1885-1962) hizo contribuciones importantes a la teoría cuántica. De 1911 a 1913 Bohr estudió en Inglaterra; primero trabajó con J. J. Thomson en la Cambridge University, y después con Ernest Rutherford en la Manchester University. En 1914 publicó su teoría cuántica del átomo y en 1922 se le otorgó el Premio Nobel de Física.



▲ **Figura 6.10 Radiación monocromática.** El láser produce luz con una sola longitud de onda, a la que llamamos *luz monocromática*. Diferentes tipos de láser producen luz con distintas longitudes de onda. La fotografía muestra haces de diversos láser que producen luz visible de distintos colores. Otros tipos de láser producen luz que no es visible, incluyendo los de luz infrarroja y ultravioleta.

► **Figura 6.11 Creación de un espectro.** Un espectro continuo visible se produce cuando un haz angosto de luz blanca pasa a través de un prisma. La luz blanca podría ser la luz solar o la de una lámpara incandescente.

como para ocasionar daño a los tejidos e incluso cáncer. Por lo tanto, las señales que normalmente se colocan alrededor del equipo de rayos X nos advierten sobre la alta radiación de energía.

Aunque la teoría de Einstein considera a la luz como un flujo de partículas y no como una onda, y explica el efecto fotoeléctrico y muchas otras observaciones, también plantea un dilema. ¿La luz es una onda o consiste en partículas? La única forma de resolver este dilema es adoptar lo que podría parecer una posición muy inusual: debemos considerar que la luz posee tanto características ondulatorias como partículas y, según la situación, se comportará más como una onda o más como partículas. Pronto veremos que esta naturaleza dual de la luz también es característica de la materia.

PIÉNSELO UN POCO

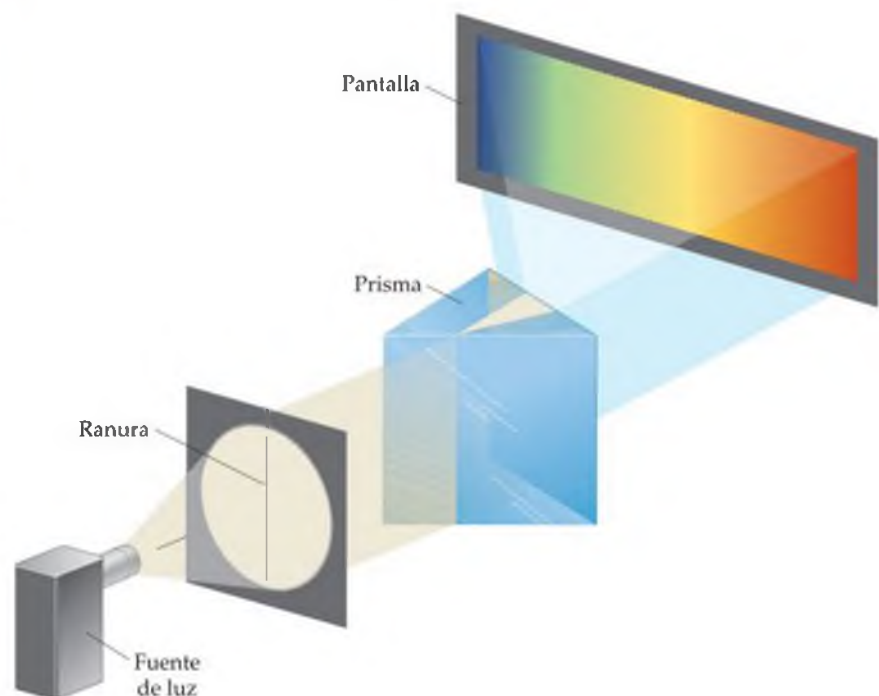
¿Qué tiene más energía, un fotón de luz infrarroja o un fotón de luz ultravioleta?

6.3 ESPECTROS DE LÍNEAS Y EL MODELO DE BOHR

El trabajo de Planck y Einstein preparó el camino para comprender cómo se acomodan los electrones en los átomos. En 1913, el físico danés Niels Bohr (Figura 6.9 ▲) ofreció una explicación teórica sobre los *espectros de líneas*, otro fenómeno que confundió a los científicos durante el siglo XIX. Primero analizaremos este fenómeno y después consideraremos la manera en que Bohr utilizó las ideas de Planck y Einstein.

Espectros de líneas

Una fuente particular de energía radiante puede emitir una sola longitud de onda, como en el caso de la luz de un láser (Figura 6.10 ◀). Se dice que la radiación compuesta por una sola longitud de onda es *monocromática*. Sin embargo, la mayoría de las fuentes comunes de radiación, incluyendo las bombillas y las estrellas, producen radiación que contiene muchas longitudes de onda distintas. Un **espectro** se produce cuando la radiación de tales fuentes se separa en sus diferentes componentes de longitud de onda. La figura 6.11 ▼ muestra cómo un prisma dispersa la luz en sus longitudes de onda componentes, a partir de una fuente de luz. El espectro resultante consiste en una gama continua de colores; el violeta se fusiona



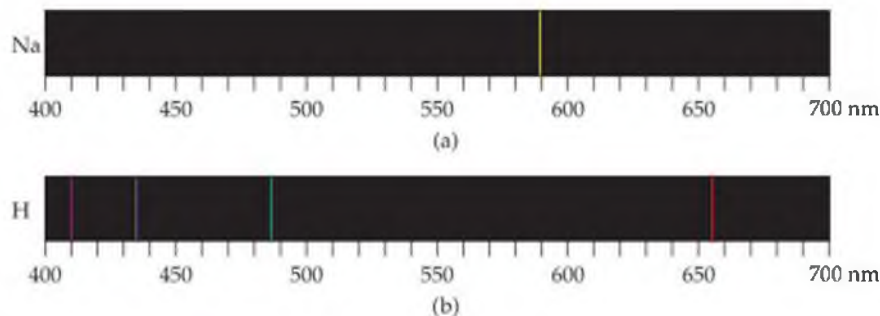
con el azul, el azul con el verde, y así sucesivamente, sin separaciones entre ellos. Esta gama de colores, la cual contiene luz de todas las longitudes de onda, se conoce como **espectro continuo**. El ejemplo más común de un espectro continuo es el arco iris que se produce cuando las gotas de lluvia o la neblina actúan como prismas y dispersan la luz solar.

No todas las fuentes de radiación producen un espectro continuo. Cuando un alto voltaje se aplica a tubos que contienen diferentes gases a presión reducida, los gases emiten distintos colores de luz (Figura 6.12 ▶). La luz que emite el gas neón es el conocido brillo rojo-naranja de muchas luces de “neón”, mientras que el vapor de sodio emite la luz amarilla característica de algunas modernas lámparas de alumbrado público. Cuando la luz que proviene de dichos tubos pasa a través de un prisma, sólo observaremos algunas longitudes de onda que están presentes en los espectros resultantes, como muestra la figura 6.13 ▼. Cada longitud de onda está representada por una línea de color, separada por regiones negras en uno de estos espectros. Un espectro que contiene radiación de sólo longitudes de onda específicas se conoce como **espectro de líneas**.

Cuando a mediados del siglo XIX los científicos detectaron por primera vez el espectro de líneas del hidrógeno, quedaron fascinados por su simplicidad. En esa época, sólo se observaron las cuatro líneas de la región visible del espectro, como se ve en la figura 6.13. Estas líneas corresponden a longitudes de onda de 410 nm (violeta), 434 nm (azul), 486 nm (azul-verde) y 656 nm (rojo). En 1885, un maestro de escuela suizo, llamado Johann Balmer, mostró que las longitudes de onda de estas cuatro líneas visibles de hidrógeno se ajustaban a una fórmula sorprendentemente simple que relacionaba las longitudes de onda del espectro de líneas visible con enteros. Más tarde se encontraron líneas adicionales en las regiones del ultravioleta e infrarrojo del espectro del hidrógeno. Pronto la ecuación de Balmer se extendió a una más general, llamada *ecuación de Rydberg*, la cual permitió calcular las longitudes de onda de todas las líneas espectrales del hidrógeno:

$$\frac{1}{\lambda} = (R_H) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [6.4]$$

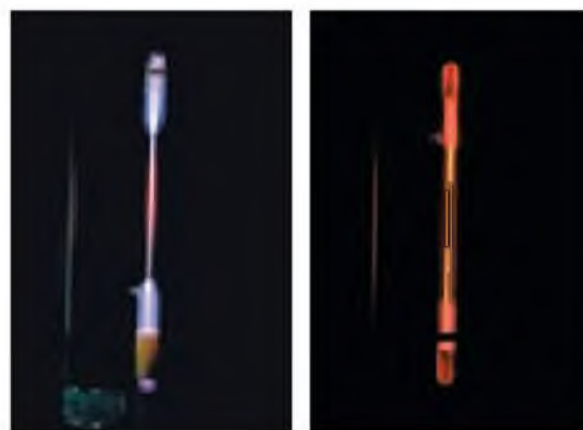
En esta fórmula, λ es la longitud de onda de una línea espectral, R_H es la *constante de Rydberg* ($1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$), y n_1 y n_2 son enteros positivos, con n_2 mayor que n_1 . ¿Cómo podría explicarse la notable simplicidad de esta ecuación? Se necesitaron casi 30 años más para responder a esta pregunta.



◀ **Figura 6.13 Espectros de líneas.** Espectros obtenidos por la descarga eléctrica al (a) Na, (b) H. Sólo se produce luz de algunas longitudes de onda específicas, como muestran las líneas de colores de los espectros.

El modelo de Bohr

El descubrimiento de Rutherford sobre la naturaleza nuclear del átomo (Sección 2.2) sugiere que el átomo puede considerarse como un “sistema solar microscópico” en el que los electrones orbitan alrededor del núcleo. Para explicar el espectro de líneas del hidrógeno, Bohr asumió que los electrones se movían en órbitas circulares alrededor del núcleo. Sin embargo, de acuerdo con la física clásica, una partícula cargada eléctricamente (como un electrón) que se mueve en una trayectoria circular debe perder continuamente energía mediante la emisión de radiación electromagnética. Al perder energía, el electrón debe caer en espiral dentro del núcleo cargado positivamente. Es evidente que esta caída en espiral no ocurre,



▲ **Figura 6.12 Emisión atómica.** Diferentes gases emiten luz de distintos colores característicos debido a la excitación por una descarga eléctrica: (a) hidrógeno, (b) neón.

ya que los átomos del hidrógeno son estables. Entonces, ¿cómo podemos explicar esta aparente violación a las leyes de la física? Bohr abordó este problema de forma similar a como lo hizo Planck con el problema sobre la naturaleza de la radiación emitida por objetos calientes: Bohr asumió que las leyes de la física que prevalecían eran inadecuadas para describir todos los aspectos de los átomos. Además, Bohr adoptó la idea de Planck de que las energías están cuantizadas.

Bohr basó su modelo en tres postulados:

1. Sólo las órbitas con ciertos radios, correspondientes a ciertas energías definidas, son permitidas para el electrón de un átomo de hidrógeno.
2. Un electrón en una órbita permitida tiene una energía específica y es un estado de energía "permitido". Un electrón en un estado de energía permitido no irradiará energía y, por lo tanto, no caerá en espiral dentro del núcleo.
3. La energía es emitida o absorbida por un electrón sólo cuando el electrón cambie de un estado de energía permitido hacia otro. Esta energía es emitida o absorbida como un fotón, $E = h\nu$.

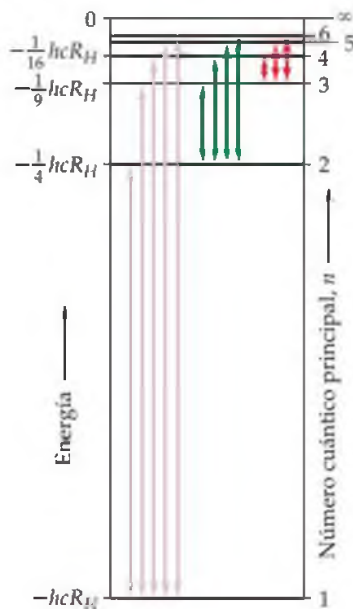
PIÉNSELO UN POCO

Antes de leer más sobre los detalles del modelo de Bohr, reflexione cómo explican el hecho de que el gas hidrógeno emite un espectro de líneas (Figura 6.13), en lugar de un espectro continuo.

Los estados de energía del átomo de hidrógeno

A partir de sus tres postulados y utilizando las ecuaciones clásicas de movimiento y de interacción de cargas eléctricas, Bohr calculó las energías correspondientes a cada órbita permitida para el electrón del átomo de hidrógeno. Al final, las energías que Bohr calculó se ajustaron a la fórmula

$$E = (-hcR_H)\left(\frac{1}{n^2}\right) = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J})\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad [6.5]$$



▲ **Figura 6.14 Niveles de energía del átomo de hidrógeno en el modelo de Bohr.** Las flechas se refieren a las transiciones del electrón de un estado de energía permitido a otro. Los estados que aparecen corresponden a $n = 1$ hasta $n = 6$, y el estado para $n = \infty$ para el que la energía, E , es igual a cero.

En esta ecuación, h , c y R_H son la constante de Planck, la velocidad de la luz, y la constante de Rydberg, respectivamente. El producto de estas tres constantes es igual a $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$. El entero n , el cual puede tener valores enteros de 1, 2, 3, ... hasta infinito (∞), se conoce como *número cuántico principal*. Cada órbita corresponde a un valor diferente de n , y el radio de la órbita se hace más grande conforme n se incrementa. Por lo tanto, la primera órbita permitida (la más cercana al núcleo) tiene $n = 1$, la siguiente órbita permitida (la segunda más cercana al núcleo) tiene $n = 2$, y así sucesivamente. El electrón en el átomo de hidrógeno puede estar en cualquier órbita permitida. La ecuación 6.5 nos indica que la energía que el electrón tendrá, dependerá de la órbita en la que se encuentre.

Las energías del electrón del átomo de hidrógeno dadas por la ecuación 6.5 son valores negativos para todos los valores de n . Entre más baja sea la energía (más negativa), el átomo será más estable. La energía más baja (más negativa) corresponde a $n = 1$. Conforme n aumenta, la energía se vuelve sucesivamente menos negativa y, por lo tanto, aumenta. Podemos comparar la situación con una escalera de mano en la que los escalones están numerados de abajo hacia arriba. Entre más se sube por la escalera (el mayor valor de n), la energía es mayor. Al estado de menor energía ($n = 1$, análogo al escalón de hasta abajo), se le conoce como **estado basal** (o fundamental) del átomo. Cuando el electrón se encuentra en una órbita de mayor energía (menos negativa), $n = 2$ o mayor, se dice que el átomo se encuentra en un **estado excitado**. La figura 6.14 muestra la energía del electrón del átomo de hidrógeno para varios valores de n .

¿Qué ocurre con el radio de la órbita y con la energía conforme n se hace infinitamente grande? El radio se incrementa de acuerdo con n^2 , por lo que llegamos a un punto en el que el electrón está separado por completo del núcleo. Cuando $n = \infty$, la energía es cero:

$$E = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J})\left(\frac{1}{\infty^2}\right) = 0$$

Por lo tanto, el estado en el que el electrón es separado del núcleo es el estado de referencia, o de energía cero, del átomo de hidrógeno. Este estado de energía cero es mayor en energía que los estados con energías negativas.

En su tercer postulado, Bohr asumió que el electrón podía “pasar” de un estado de energía permitido hacia otro absorbiendo o emitiendo fotones cuya energía radiante correspondiera exactamente a la diferencia de energía entre los dos estados. La energía debe ser absorbida por un electrón para que se mueva hacia un estado de energía más alto (uno con un valor mayor de n). Por el contrario, la energía radiante es emitida cuando un electrón pasa hacia un estado de menor energía (uno con un valor menor de n). Entonces, si el electrón pasa desde un estado inicial que tiene una energía E_i hacia un estado final de energía E_f , el cambio de energía es

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{\text{fotón}} = h\nu \quad [6.6]$$

Por lo tanto, el modelo de Bohr de los estados del átomo de hidrógeno establece que sólo las frecuencias específicas de luz que satisfacen la ecuación 6.6 pueden ser absorbidas o emitidas por el átomo.

Al sustituir la expresión de energía de la ecuación 6.5 en la ecuación 6.6 y, si recordamos que $\nu = c/\lambda$, tenemos

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad [6.7]$$

En esta ecuación n_i y n_f son los números cuánticos principales de los estados inicial y final del átomo, respectivamente. Si n_f es menor que n_i , el electrón se mueve más cerca del núcleo y ΔE es un número negativo, lo que indica que el átomo libera energía. Por ejemplo, si el electrón se mueve de $n_i = 3$ a $n_f = 1$, tenemos

$$\Delta E = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{8}{9} \right) = -1.94 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Si conocemos la energía del fotón emitido, podemos calcular su frecuencia o su longitud de onda. Para la longitud de onda tenemos

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{1.94 \times 10^{-18} \text{ J}} = 1.03 \times 10^{-7} \text{ m}$$

En este cálculo no incluimos el signo negativo de la energía, ya que la longitud de onda y la frecuencia siempre se informan como cantidades positivas. La dirección del flujo de energía se indica diciendo que se ha *emitido* un fotón de longitud de onda de $1.03 \times 10^{-7} \text{ m}$.

Si resolvemos la ecuación 6.7 para $1/\lambda$, encontramos que esta ecuación, derivada de la teoría de Bohr, corresponde a la ecuación de Rydberg, ecuación 6.4, la cual se obtuvo mediante datos experimentales:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{-hcR_H}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Por lo tanto, la existencia de líneas espectrales discretas puede atribuirse a los cambios cuantizados de los electrones entre los niveles de energía, es decir cuando los electrones pasan de un nivel de energía a otro (transición electrónica).

PIÉNSELO UN POCO

Cuando el electrón de un átomo de hidrógeno pasa de la órbita $n = 3$ a la órbita $n = 7$, ¿absorbe o emite energía?

EJERCICIO RESUELTO 6.4 Transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno

Con ayuda de la figura 6.14, pronostique cuál de las siguientes transiciones electrónicas produce una línea espectral con la longitud de onda más larga: $n = 2$ a $n = 1$, $n = 3$ a $n = 2$ o $n = 4$ a $n = 3$.

SOLUCIÓN

La longitud de onda se incrementa cuando la frecuencia disminuye ($\lambda = c/\nu$). Entonces, la longitud de onda más larga se asociará con la frecuencia más baja. De acuerdo con la ecuación de Planck, $E = h\nu$, la frecuencia más baja está asociada con la energía más baja. En la figura 6.14 la línea vertical más corta representa el menor cambio de energía. Por lo tanto, la transición $n = 4$ a $n = 3$ produce la línea con la longitud de onda más larga (la de frecuencia más baja).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique en cada uno de los siguientes casos si la transición electrónica emite energía o si requiere la absorción de energía: (a) $n = 3$ a $n = 1$; (b) $n = 2$ a $n = 4$.

Respuestas: (a) emite energía, (b) requiere la absorción de energía.

Limitaciones del modelo de Bohr

Aunque el modelo de Bohr explica el espectro de líneas del átomo de hidrógeno, no puede explicar el espectro de otros átomos, o lo hace de forma burda. Bohr también eludió el problema de por qué el electrón con carga negativa no caería en el núcleo con carga positiva con la simple suposición de que no ocurriría. Por lo tanto, existe un problema al describir a un electrón sólo como una pequeña partícula que gira alrededor del núcleo. Como veremos en la sección 6.4, el electrón presenta propiedades ondulatorias, un hecho que debe considerar cualquier modelo aceptable sobre estructura electrónica. Como resultado, el modelo de Bohr sólo fue un paso importante en el camino hacia el desarrollo de un modelo más completo. Lo más importante del modelo de Bohr es que introdujo dos ideas fundamentales que también se encuentran en el modelo actual: (1) los electrones sólo existen en ciertos niveles discretos de energía, que están descritos por números cuánticos, y (2) la energía tiene que ver con el movimiento de un electrón de un nivel a otro. Ahora comenzaremos a desarrollar al sucesor del modelo de Bohr, lo cual requiere que analicemos más de cerca el comportamiento de la materia.

6.4 EL COMPORTAMIENTO ONDULATORIO DE LA MATERIA

En los años que siguieron al desarrollo del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno, la naturaleza dual de la energía radiante se volvió un concepto conocido. Según las circunstancias experimentales, la radiación parece tener tanto carácter ondulatorio como de partícula (fotón). Louis de Broglie (1892-1987), quien trabajando en su tesis doctoral en física en la Sorbona de París, amplió esta idea de una manera audaz. Si la energía radiante pudiera, en condiciones adecuadas, comportarse como si fuera un flujo de partículas, la materia, en condiciones adecuadas, ¿podría presentar las propiedades de una onda? Suponga que el electrón que orbita alrededor del núcleo de un átomo de hidrógeno pudiera considerarse como una onda, con una longitud de onda característica, en lugar de considerarse como una partícula. De Broglie sugirió que cuando el electrón se mueve alrededor del núcleo, está asociado con una longitud de onda particular. Propuso que la longitud de onda característica del electrón, o de cualquier otra partícula, depende de su masa, m , y de su velocidad, v (donde h es la constante de Planck):

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad [6.8]$$

La cantidad mv de cualquier objeto se conoce como su **momento**. De Broglie utilizó el término **ondas de materia** para describir las características ondulatorias de partículas de material.

Debido a que la hipótesis de De Broglie es aplicable para toda la materia, cualquier objeto de masa m y velocidad v daría origen a una onda de materia característica. Sin embargo, la ecuación 6.8 indica que la longitud de onda asociada con un objeto de tamaño común, como una pelota de golf, es tan pequeña que saldría completamente del alcance de cualquier posible observación. Esto no sucede con un electrón, ya que su masa es demasiado pequeña, como veremos en el Ejercicio resuelto 6.5.

■ EJERCICIO RESUELTO 6.5 Ondas de materia

¿Cuál es la longitud de onda de un electrón que se mueve a una velocidad de 5.97×10^6 m/s? La masa del electrón es 9.11×10^{-31} kg.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la masa, m , y la velocidad, v , del electrón, y debemos calcular su longitud de onda, λ , según De Broglie.

Estrategia: La longitud de onda de una partícula en movimiento está dada por la ecuación 6.8, por lo que λ se calcula sustituyendo las cantidades conocidas, h , m y v . Sin embargo, al hacerlo, debemos tener cuidado con las unidades.

Resolución: Si utilizamos el valor de la constante de Planck,

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

y recordamos que

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

tenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5.97 \times 10^6 \text{ m/s})} \left(\frac{1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{1 \text{ J}} \right) \\ &= 1.22 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.122 \text{ nm} = 1.22 \text{ Å}\end{aligned}$$

Comentario: Si comparamos este valor con las longitudes de onda de la radiación electromagnética que aparece en la figura 6.4, vemos que la longitud de onda de este electrón es aproximadamente la misma que la de los rayos X.

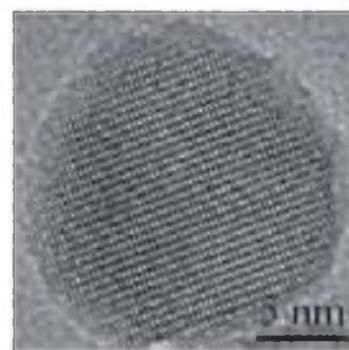
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la velocidad de un neutrón cuya longitud de onda de De Broglie es de 500 pm. La masa de un neutrón está dada en la tabla que aparece en el interior de la contraportada de este libro.

Respuesta: 7.92×10^2 m/s.

Años después de que De Broglie publicó su teoría, las propiedades ondulatorias del electrón se demostraron de manera experimental. Cuando se pasaron electrones a través de un cristal, fueron difractados por el cristal, tal como los rayos X se difractan. Por lo tanto, un flujo de electrones en movimiento presenta el mismo tipo de comportamiento ondulatorio que la radiación electromagnética.

La técnica de difracción de electrones se ha desarrollado mucho. Por ejemplo, en el microscopio electrónico se utilizan las características ondulatorias de los electrones para obtener imágenes en la escala atómica. Este microscopio es una herramienta importante para estudiar fenómenos superficiales con muy altas magnificaciones. Los microscopios electrónicos pueden magnificar objetos 3,000,000 veces (x), bastante más de lo que se puede hacer con la luz visible (1000x), ya que la longitud de onda de los electrones es demasiado pequeña comparada con la de la luz visible. La figura 6.15► es una fotografía de una imagen tomada con un microscopio electrónico.



▲ **Figura 6.15 Los electrones como ondas.** Los puntos que ven en esta micrografía de transmisión electrónica son columnas de átomos. Su espaciado regular en el nivel atómico demuestra que este material es cristalino. Como este cristal tiene tan sólo 15 nm de diámetro, se trata de un nanocristal, el cual tiene propiedades inusuales que explicaremos en el capítulo 12.

PIÉNSELO UN POCO

Un jugador de béisbol lanza una bola rápida que se mueve a 95 millas por hora. ¿Esa pelota en movimiento generará ondas de materia? Si lo hace, ¿podemos observarlas?

El principio de incertidumbre

El descubrimiento de las propiedades ondulatorias de la materia dio lugar a nuevas e interesantes preguntas sobre física clásica. Por ejemplo, considere una pelota que baja rodando por una rampa. Por medio de las ecuaciones de física clásica podemos calcular la posición, la dirección del movimiento y la velocidad de la pelota en cualquier momento y con gran exactitud. ¿Podemos hacer lo mismo con un



▲ **Figura 6.16 Werner Heisenberg (1901-1976).** Durante su trabajo como asistente posdoctoral de Niels Bohr, Heisenberg formuló su famoso principio de incertidumbre. A la edad de 25 fue nombrado jefe del departamento de física teórica de la Universidad de Leipzig. A los 32 años fue uno de los científicos más jóvenes en recibir el Premio Nobel.

electrón, el cual presenta propiedades ondulatorias? Una onda se extiende en el espacio, y por lo tanto su posición no está exactamente definida. Entonces podríamos anticipar que resulta imposible determinar con exactitud en dónde se ubica un electrón en un momento específico.

El físico alemán Werner Heisenberg (Figura 6.16 ◀) propuso que la naturaleza dual de la materia presenta una limitación fundamental sobre cómo saber con certeza tanto la posición como el momento de cualquier objeto. La limitación se vuelve importante sólo cuando tratamos con materia en el nivel subatómico (es decir, con masas tan pequeñas como la de un electrón). El principio de Heisenberg se conoce como el **principio de incertidumbre**. Cuando se aplica a los electrones de un átomo, este principio establece que es inherentemente imposible conocer de manera simultánea tanto el momento exacto del electrón como su posición exacta en el espacio.

Heisenberg relacionó matemáticamente la incertidumbre de la posición (Δx) y la incertidumbre del momento ($\Delta(mv)$) con una cantidad que involucra a la constante de Planck:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi} \quad [6.9]$$

Un breve cálculo ilustra las tremendas implicaciones del principio de incertidumbre. El electrón tiene una masa de 9.11×10^{-31} kg, y se mueve a una velocidad promedio de 5×10^6 m/s en un átomo de hidrógeno. Supongamos que conocemos la velocidad con una incertidumbre de 1% (es decir, una incertidumbre de 0.01)(5×10^6 m/s) = 5×10^4 m/s, y que ésta es la única fuente importante de incertidumbre en el momento, por lo que $\Delta(mv) = m\Delta v$. Entonces podemos utilizar la ecuación 6.9 para calcular la incertidumbre en la posición del electrón:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}{4\pi(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5 \times 10^4 \text{ m/s})} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Como el diámetro de un átomo de hidrógeno es de aproximadamente 1×10^{-10} m, la incertidumbre tiene una magnitud mayor que el tamaño del átomo. Por lo tanto, en realidad no tenemos idea de la ubicación del electrón dentro del átomo. Por otra parte, si repitiéramos el cálculo con un objeto de masa común, como una pelota de tenis, la incertidumbre sería tan pequeña que resultaría irrelevante. En ese caso, m es grande y Δx está fuera del alcance de medición, por lo que no tiene consecuencias prácticas.

La hipótesis de De Broglie y el principio de incertidumbre de Heisenberg forman la base de una nueva y más aplicable teoría sobre la estructura atómica. En este nuevo enfoque, se abandona cualquier intento por definir con precisión la ubicación y el momento instantáneos del electrón. Se reconoce la naturaleza ondulatoria del electrón, y su comportamiento se describe en términos apropiados de ondas. El resultado es un modelo que describe con precisión la energía del electrón, y describe su ubicación no de forma exacta, pero sí en términos de probabilidades.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la razón principal por la que debe considerarse el principio de incertidumbre cuando se habla de electrones y de otras partículas subatómicas, pero no es tan necesario cuando se habla de nuestro mundo macroscópico?

6.5 MECÁNICA CUÁNTICA Y ORBITALES ATÓMICOS

En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961) propuso una ecuación, ahora conocida como ecuación de onda de Schrödinger, la cual incorpora tanto el comportamiento ondulatorio como el de partícula del electrón. Este trabajo abrió una forma nueva para tratar con las partículas subatómicas, conocido como *mecánica cuántica* o *mecánica ondulatoria*. La aplicación de la ecuación de Schrödinger requiere cálculos avanzados, y no nos ocuparemos de los detalles de este enfoque.

Un panorama detallado

MEDICIÓN Y EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Siempre que se realiza cualquier medición, existe cierta incertidumbre. Nuestra experiencia con objetos de dimensiones comunes, como pelotas, trenes o equipo de laboratorio, nos indica que al utilizar los instrumentos más precisos, podemos disminuir la incertidumbre de una medición. De hecho, podríamos esperar que la incertidumbre en una medición pudiera hacerse indefinidamente pequeña. Sin embargo, el principio de incertidumbre establece que existe un límite real en la exactitud de las mediciones. Este límite no es una restricción sobre la buena fabricación de instrumentos, sino que es inherente a la naturaleza. Este límite no tiene consecuencias prácticas cuando se trata con objetos de tamaño común, pero sus implicaciones son enormes cuando se trata con partículas subatómicas, como los electrones.

Para medir un objeto, debemos perturbarlo, al menos un poco, con nuestro dispositivo de medición. Imagine que utiliza una linterna para localizar una pelota grande de hule en un cuarto oscuro. Usted ve la pelota cuando la luz de la linterna incide en la pelota y se refleja en sus ojos. Cuando un haz de fotones incide sobre un objeto de este tamaño, casi no altera su posición o momento. Sin embargo, imagine que desea localizar un electrón de forma similar haciendo incidir una luz sobre algún detector. Los objetos pueden ser localizados con una exactitud no mayor que la longitud de onda de la radiación utilizada. Por lo tanto, si queremos una medición exacta de la posi-

ción de un electrón, debemos utilizar una longitud de onda corta. Esto significa que deben emplearse fotones de alta energía. Entre más energía tienen los fotones, es mayor el momento que transfieren al electrón cuando inciden sobre él, lo cual cambia el movimiento del electrón de manera impredecible. El intento de medir exactamente la posición del electrón introduce una incertidumbre considerable en su momento; el acto de medir la posición del electrón en un instante provoca que nuestro conocimiento sobre su posición futura sea inexacto.

Entonces, suponga que utilizamos fotones con mayor longitud de onda. Debido a que estos fotones tienen menos energía, el momento del electrón no cambiará de manera considerable durante la medición, pero se tendrá menos posibilidades de conocer su posición exacta. *Esta es la esencia del principio de incertidumbre: existe incertidumbre en el conocimiento simultáneo de la posición o el momento del electrón que no puede reducirse más allá de un cierto nivel mínimo.* Entre más se conozca uno con exactitud, menos se conocerá el otro con esa exactitud. Aunque nunca podemos conocer la posición exacta y el momento del electrón, podemos hablar de la probabilidad de que se encuentre en ciertas posiciones del espacio. En la sección 6.5 presentamos un modelo del átomo que proporciona la probabilidad de encontrar electrones con energías específicas en ciertas posiciones de los átomos.

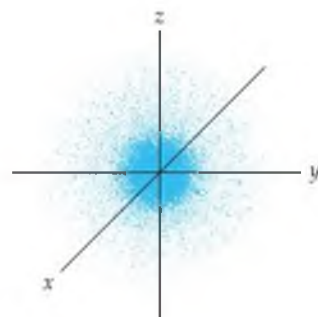
Ejercicios relacionados: 6.45 y 6.46.

Sin embargo, consideraremos de manera cualitativa los resultados que él obtuvo, ya que nos proporciona una forma nueva y poderosa de visualizar la estructura electrónica. Comencemos analizando la estructura electrónica del átomo más sencillo, el hidrógeno.

De la misma forma en que al pulsar la cuerda de una guitarra ésta vibra como una onda estacionaria, Schrödinger trató al electrón como una onda circular estacionaria alrededor del núcleo. Así como al pulsar la cuerda de la guitarra se produce una frecuencia fundamental y sobretonos más altos (armónicos), para un electrón de un átomo existe una onda estacionaria de menor energía, y otras con mayor energía. Resolver la ecuación de Schrödinger da lugar a una serie de funciones matemáticas llamadas **funciones de onda** las cuales describen al electrón en un átomo. Estas funciones de onda por lo general se representan con el símbolo ψ (la letra minúscula griega *psi*). Aunque la función de onda por sí misma no tiene un significado físico directo, el cuadrado de la función de onda, ψ^2 , proporciona información sobre la posición de un electrón cuando éste se encuentra en un estado de energía permitido.

En el caso del átomo de hidrógeno, las energías permitidas son las mismas que predice el modelo de Bohr. Sin embargo, el modelo de Bohr asume que el electrón se encuentra en una órbita circular de cierto radio específico alrededor del núcleo. En el modelo de la mecánica cuántica, la posición del electrón no puede describirse de manera tan simple. De acuerdo con el principio de incertidumbre, si sabemos el momento del electrón con gran exactitud, nuestro conocimiento simultáneo de su posición es muy incierto. Por lo tanto, no podemos pretender especificar la posición exacta de un electrón individual alrededor del núcleo. En cambio, debemos conformarnos con cierto conocimiento estadístico. Por lo tanto, en el modelo de la mecánica cuántica hablamos de la **probabilidad** de que el electrón se encuentre en cierta región del espacio en un instante dado. Como resultado, el cuadrado de la función de onda, ψ^2 , en un punto dado del espacio representa la probabilidad de que el electrón se encuentre en dicha posición. Por esta razón, ψ^2 se conoce como la **densidad de probabilidad** o la **densidad electrónica**.

Una forma de representar la probabilidad de encontrar al electrón en varias regiones de un átomo aparece en la figura 6.17. En esta figura, la densidad de los puntos representa la probabilidad de encontrar al electrón. Las regiones con una gran densidad de puntos corresponde a valores relativamente grandes de ψ^2 y, por



▲ **Figura 6.17 Distribución de la densidad electrónica.** Esta imagen representa la probabilidad de encontrar al electrón en el espacio que rodea al núcleo de un átomo de hidrógeno en su estado basal.

lo tanto, son regiones donde existe una gran probabilidad de encontrar al electrón. En la sección 6.6 hablaremos más sobre las formas en que podemos representar la densidad electrónica.



PIÉNSELO UN POCO

¿Existe alguna diferencia entre decir que “el electrón se encuentra en un punto particular del espacio”, y que “existe una gran probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto particular del espacio”?

Orbitales y números cuánticos

La solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno produce un conjunto de funciones de onda y sus energías correspondientes. Estas funciones de onda se conocen como **orbitales**. Cada orbital describe una distribución específica de densidad electrónica en el espacio, dada por su densidad de probabilidad. Por lo tanto, cada orbital tiene una energía y forma características. Por ejemplo, el orbital con menor energía del átomo de hidrógeno tiene una energía de $-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$, y la forma que muestra la figura 6.17. Observe que un *orbital* (modelo de la mecánica cuántica) no es lo mismo que una *órbita* (modelo de Bohr). El modelo de la mecánica cuántica no se refiere a órbitas, debido a que el movimiento del electrón en un átomo no puede medirse con precisión o darle seguimiento (principio de incertidumbre de Heisenberg).

El modelo de Bohr introdujo un solo número cuántico, n , para describir una órbita. Para describir un orbital el modelo de la mecánica cuántica utiliza tres números cuánticos, n , l y m_l , los cuales naturalmente resultan de las matemáticas utilizadas. Ahora consideremos qué información obtenemos de cada uno de estos números cuánticos y cómo se interrelacionan.

1. El **número cuántico principal**, n , puede tener valores enteros positivos de 1, 2, 3, y así sucesivamente. Cuando n aumenta, el orbital se hace más grande, y el electrón pasa más tiempo lejos del núcleo. Un aumento en n también significa que el electrón tiene mayor energía y, por lo tanto, está unido menos firmemente al núcleo. En el caso del átomo de hidrógeno, $E_n = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J})(1/n^2)$, como en el modelo de Bohr.
2. El **segundo número cuántico**, el **número cuántico azimutal** (o de momento angular), l , puede tener valores enteros desde 0 hasta $(n - 1)$ para cada valor de n . Este número cuántico define la forma del orbital (en la sección 6.6 consideraremos estas formas). El valor de l para un orbital particular es por lo general designado con las letras s , p , d y f ,* las cuales corresponden a los valores de l de 0, 1, 2 y 3, respectivamente, como resumimos a continuación:

Valor de l	0	1	2	3
Letra utilizada	s	p	d	f

3. El **número cuántico magnético**, m_l , puede tener valores enteros entre $-l$ y l , incluido el cero. Este número cuántico describe la orientación del orbital en el espacio, como veremos en la sección 6.6.

Observe que debido a que el valor de n puede ser cualquier entero positivo, es posible un número infinito de orbitales para el átomo de hidrógeno. El electrón de un átomo de hidrógeno es descrito por sólo uno de estos orbitales en cualquier instante dado; decimos que el electrón *ocupa* un cierto orbital. Los orbitales restantes están *desocupados* en ese estado específico del átomo de hidrógeno. Veremos que lo que nos interesa más son los orbitales del átomo de hidrógeno con valores pequeños de n .

*Las letras s , p , d y f provienen de las palabras *sharp* (agudo), *principal*, *diffuse* (difuso) y *fundamental*, las cuales se utilizaban para describir ciertas características del espectro antes de que se desarrollara la mecánica cuántica.

TABLA 6.2 ■ Relación entre los valores de n , l y m_l hasta $n = 4$

n	Valores posibles de l	Designación de subcapa	Valores posibles de m_l	Número de orbitales en la subcapa	Número total de orbitales en la capa
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	1, 0, -1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

PIÉNSELO UN POCO

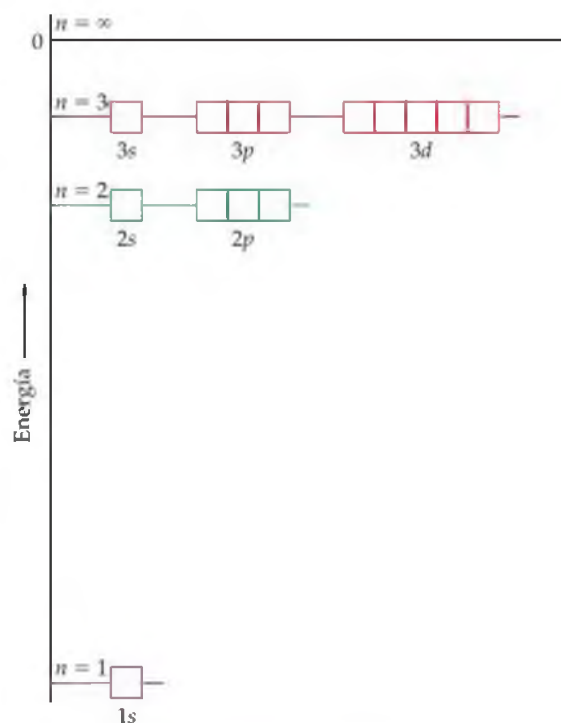
¿Cuál es la diferencia entre una *órbita* (modelo de Bohr) y un *orbital* (modelo de la mecánica cuántica)?

El conjunto de orbitales con el mismo valor de n se conoce como **capa electrónica**. Por ejemplo, se dice que todos los orbitales que tienen $n = 3$, se encuentran en la tercera capa. Además, al conjunto de orbitales que tienen los mismos valores de n y l se le conoce como **subcapa**. Cada subcapa se designa con un número (el valor de n) y una letra (s , p , d o f , que corresponden al valor de l). Por ejemplo, los orbitales que tienen $n = 3$ y $l = 2$ se conocen como orbitales $3d$, y se encuentran en la subcapa $3d$.

La tabla 6.2 resume los valores posibles de los números cuánticos l y m_l , para valores de n hasta $n = 4$. Las restricciones de estos posibles valores de los números cuánticos surgen de las siguientes observaciones importantes:

1. La capa con el número cuántico principal n consiste exactamente de n subcapas. Cada subcapa corresponde a un distinto valor permitido de l , desde 0 hasta $(n - 1)$. Por lo tanto, la primera capa ($n = 1$) consiste en sólo una subcapa, la $1s$ ($l = 0$); la segunda capa ($n = 2$) consiste en dos subcapas, la $2s$ ($l = 0$) y la $2p$ ($l = 1$); la tercera capa consiste en tres subcapas, $3s$, $3p$ y $3d$, y así sucesivamente.
2. Cada subcapa consiste en un número específico de orbitales. Cada orbital corresponde a un valor permitido de m_l diferente. Para un valor dado de l , existen $(2l + 1)$ valores permitidos de m_l , que van de $-l$ a $+l$. Por lo tanto, cada subcapa s ($l = 0$) consiste en un orbital, cada subcapa p ($l = 1$) consiste en tres orbitales, cada subcapa d ($l = 2$) consiste en cinco orbitales, y así sucesivamente.
3. El número total de orbitales en una capa es n^2 , donde n es el número cuántico principal de la capa. El número resultante de orbitales para las capas (1, 4, 9, 16) está relacionado con un patrón que se aprecia en la tabla periódica: vemos que el número de elementos en las filas de la tabla periódica (2, 8, 18 y 32) es igual al doble de estos números. En la sección 6.9 explicaremos con más detalle esta relación.

La figura 6.18 muestra las energías relativas de los orbitales del átomo de hidrógeno hasta $n = 3$. Cada cuadro representa un orbital; los orbitales en la misma subcapa, como la $2p$, se agrupan juntos. Cuando el electrón ocupa el orbital de menor energía ($1s$), se dice que el átomo de hidrógeno se encuentra en su *estado*



▲ **Figura 6.18 Niveles de energía de los orbitales en el átomo de hidrógeno.** Cada cuadro representa un orbital. Observe que todos los orbitales con el mismo valor para el número cuántico principal, n , tienen la misma energía. Esto es cierto sólo en los sistemas de un solo electrón, como en el caso del átomo de hidrógeno.

basal. Cuando el electrón ocupa cualquier otro orbital, el átomo se encuentra en un *estado excitado*. A temperaturas ordinarias, prácticamente todos los átomos de hidrógeno se encuentran en el estado basal. El electrón puede excitarse a un orbital de mayor energía mediante la absorción de un fotón con la energía apropiada.



PIÉNSELO UN POCO

En la figura 6.18, ¿por qué la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ es mucho mayor que la diferencia de energía entre los niveles $n = 2$ y $n = 3$?

■ EJERCICIO RESUELTO 6.6 Subcapas del átomo de hidrógeno

(a) Sin consultar la tabla 6.2, prediga el número de subcapas de la cuarta capa, es decir, para $n = 4$. (b) Especifique la designación para cada una de estas subcapas con número y letra. (c) ¿Cuántos orbitales hay en cada una de estas subcapas?

Análisis y estrategia: Contamos con el valor del número cuántico principal, n . Debemos determinar los valores permitidos de l y m_l para este valor dado de n y después contar el número de orbitales en cada subcapa.

SOLUCIÓN

Existen cuatro subcapas en la cuarta capa, las cuales corresponden a los cuatro posibles valores de l (0, 1, 2 y 3).

Estas subcapas se designan como 4s, 4p, 4d y 4f. El número dado en la designación de una subcapa es el número cuántico principal, n ; la letra designa el valor del número cuántico azimutal, l : para $l = 0$, s; para $l = 1$, p; para $l = 2$, d; para $l = 3$, f.

Sólo existe un orbital 4s (cuando $l = 0$, sólo hay un valor posible de m_l : 0). Hay tres orbitales 4p (cuando $l = 1$, hay tres valores posibles de m_l : 1, 0 y -1). Hay cinco orbitales 4d (cuando $l = 2$, hay cinco valores posibles de m_l : 2, 1, 0, -1 y -2). Hay siete orbitales 4f (cuando $l = 3$, hay siete valores posibles de m_l : 3, 2, 1, 0, -1, -2 y -3).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuál es la designación para la subcapa con $n = 5$ y $l = 1$? (b) ¿Cuántos orbitales hay en esta subcapa? (c) Indique los valores de m_l para cada uno de estos orbitales.

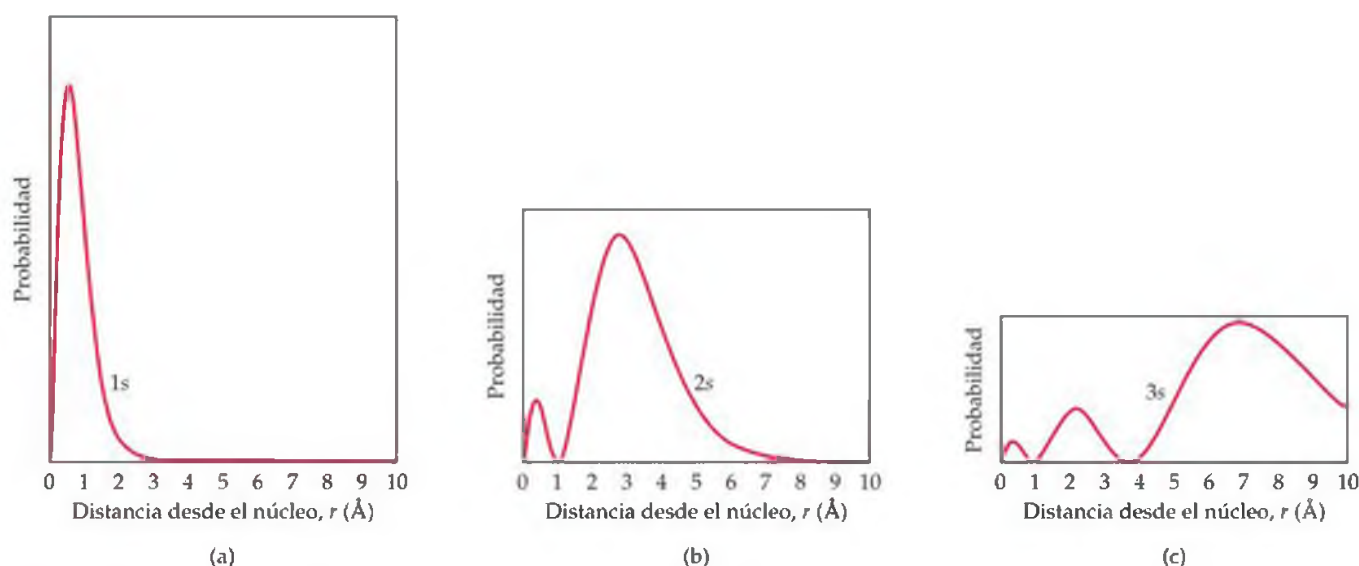
Respuestas: (a) 5p; (b) 3; (c) 1, 0, -1.

6.6 REPRESENTACIONES DE ORBITALES

Hasta el momento, en las explicaciones de los orbitales hemos puesto énfasis en sus energías, pero la función de onda también proporciona información sobre la ubicación del electrón en el espacio cuando ocupa un orbital. Ahora veamos las formas en que podemos representar los orbitales. Para hacerlo, explicaremos algunos aspectos importantes de las distribuciones de densidad electrónica de los orbitales. Primero, veremos la forma tridimensional del orbital; por ejemplo, ¿es esférico, o tiene dirección? Segundo, analizaremos cómo cambia la densidad de probabilidad cuando nos movemos en línea recta y nos alejamos cada vez más del núcleo. Por último, veremos los dibujos tridimensionales típicos que los químicos utilizan para describir los orbitales.

Orbitales s

En la figura 6.17 aparece una representación del orbital de menor energía del átomo de hidrógeno, 1s. Este tipo de dibujo, el cual muestra la distribución de la densidad electrónica alrededor del núcleo, es una de las diversas formas que utilizamos para ayudarnos a visualizar los orbitales. Lo primero que observamos sobre la densidad electrónica del orbital 1s es que es *simétricamente esférico*; en otras palabras, la densidad electrónica a una distancia dada del núcleo es la misma independientemente de la dirección en que nos alejemos del núcleo. Los orbitales s restantes (2s, 3s, 4s, y así sucesivamente) también son simétricamente esféricos. Recuerde que el número



▲ **Figura 6.19 Funciones de probabilidad radial para los orbitales 1s, 2s y 3s.** Estas gráficas muestran la probabilidad de encontrar al electrón como una función de la distancia desde el núcleo. Conforme n aumenta, la distancia más probable a la que encontraremos al electrón es cada vez mayor a partir del núcleo, de forma parecida al modelo de Bohr. En los orbitales 2s y 3s la función de probabilidad radial descende hasta cero a ciertas distancias a partir del núcleo, pero luego vuelve a aumentar. Los puntos en los que la probabilidad es cero se conocen como *nodos*.

cuántico l para los orbitales s , es 0; por lo tanto, el número cuántico m_l debe ser 0. Entonces, para cada valor de n , sólo existe un orbital s .

Por tanto, ¿cuál es la diferencia entre los orbitales s que tienen números cuánticos n diferentes? Por ejemplo, ¿cómo cambia la distribución de densidad electrónica del átomo de hidrógeno cuando el electrón es excitado del orbital 1s al orbital 2s? Para responder a una pregunta como ésta, debemos ver la *densidad de probabilidad radial*, es decir, la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia específica del núcleo. En la figura 6.19 ▲ graficamos la densidad de probabilidad radial para el orbital 1s como una función de r , la distancia desde el núcleo. La curva resultante es la **función de probabilidad radial** para el orbital 1s (en el recuadro “Un panorama detallado” de esta sección describimos con más detalle las funciones de probabilidad radial). Vemos que la probabilidad de encontrar un electrón aumenta rápidamente conforme nos alejamos del núcleo, y es máxima a una distancia de 0.529 Å del núcleo, y después disminuye con rapidez. Por lo tanto, cuando el electrón ocupa el orbital 1s, es *más probable* que se encuentre a 0.529 Å del núcleo*. Aún utilizamos la descripción probabilística, que es consistente con el principio de incertidumbre. También observe que la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia mayor que 3 Å desde el núcleo es prácticamente cero.

La figura 6.19(b) muestra la función de probabilidad radial para el orbital 2s del átomo de hidrógeno. Podemos ver tres importantes diferencias entre esta gráfica y la que corresponde al orbital 1s: (1) existen dos máximos independientes en la función de probabilidad radial del orbital 2s, es decir, un pequeño pico aproximadamente en $r = 0.5$ Å, y un pico mucho más grande aproximadamente en $r = 3$ Å; (2) entre estos dos picos hay un punto en el que la función llega a cero (aproximadamente en $r = 1$ Å). Un punto intermedio en el que la función de probabilidad es cero se conoce como **nodo**. No hay probabilidad alguna de encontrar un electrón a una distancia que corresponde a un nodo, aun cuando el electrón pueda encontrarse a distancias más cortas o más largas; (3) la función de probabilidad radial para el orbital 2s es bastante más amplia (más extendida) que la del orbital 1s. Por lo tanto, en el orbital 2s existe un intervalo más amplio de distancias a partir del núcleo en el

*En el modelo de la mecánica cuántica, la distancia más probable a la que encontraremos un electrón es en el orbital 1s (0.529 Å), que es idéntica al radio de la órbita predicha por Bohr para $n = 1$. La distancia 0.529 Å frecuentemente es llamada *radio de Bohr*.



▲ **Figura 6.20** Representaciones de contorno de los orbitales 1s, 2s y 3s. Los radios relativos de las esferas corresponden a una probabilidad de 90% de encontrar al electrón dentro de cada esfera.

que hay una alta probabilidad de encontrar al electrón que en el orbital 1s. Esta tendencia continúa para el orbital 3s, como muestra la figura 6.19(c). La función de probabilidad radial para el orbital 3s está más extendida; tiene tres picos de mayor tamaño y dos nodos, el pico más grande presenta un máximo todavía más alejado del núcleo (aproximadamente en $r = 7 \text{ Å}$).

Las funciones de probabilidad radial de la figura 6.19 nos indican que cuando n aumenta, también hay un aumento en la distancia desde el núcleo más probable para encontrar al electrón. En otras palabras, el tamaño del orbital aumenta cuando n aumenta, exactamente como sucede en el modelo de Bohr.

Un método ampliamente utilizado para representar orbitales es dibujar una superficie de frontera que encierre una parte sustancial, digamos 90%, de la densidad electrónica total del orbital. En el caso de los orbitales s , estas representaciones de contorno son esferas. Las representaciones de contorno de los orbitales 1s, 2s y 3s, aparecen en la figura 6.20. Todos los orbitales tienen la misma forma, pero difieren en tamaño. Aunque en este tipo de representaciones de contorno se pierden los detalles de cómo varía la densidad electrónica, esto no representa una gran desventaja. En explicaciones más cualitativas, las características más importantes de los orbitales son sus tamaños relativos y sus formas, los cuales son descritos satisfactoriamente por las representaciones de contorno.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántos máximos esperaría encontrar en la función de probabilidad radial del orbital 4s del átomo de hidrógeno?, ¿cuántos nodos esperaría en la función de probabilidad radial 4s?

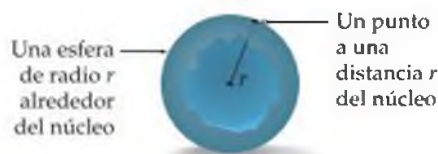
Un panorama detallado

DENSIDAD DE PROBABILIDAD Y FUNCIONES DE PROBABILIDAD RADIAL

La descripción de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno requiere que hablemos sobre la posición del electrón en el átomo de cierta manera inusual. En la física clásica, podemos determinar con exactitud la posición y velocidad de un objeto en órbita, como un planeta que orbita alrededor de una estrella. Sin embargo, con la mecánica cuántica, debemos describir la posición del electrón en el átomo de hidrógeno en términos de probabilidades y no de una posición exacta; una respuesta exacta violaría el principio de incertidumbre, el cual resulta importante cuando consideramos partículas subatómicas. La información que necesitamos sobre la probabilidad de encontrar al electrón se encuentra en las funciones de onda, ψ , que se obtienen cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger. Recuerde que existe un número infinito de funciones de onda (orbitales) para el átomo de hidrógeno, pero el electrón puede ocupar sólo una de ellas en un instante dado. Aquí analizaremos brevemente cómo podemos utilizar los orbitales para obtener las funciones de probabilidad radial, como las de la figura 6.19.

En la sección 6.5 dijimos que el cuadrado de la función de onda, ψ^2 , nos da la probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto dado del espacio. Recuerde que esta cantidad se conoce como la *densidad de probabilidad* para ese punto. Para un orbital simétricamente esférico s , el valor de ψ sólo depende de la distancia desde el núcleo, r . Consideremos una línea recta que sale del núcleo, como muestra la figura 6.21. La probabilidad de encontrar un electrón a una distancia r a partir del núcleo a lo largo de esa línea es $[\psi(r)]^2$, donde $\psi(r)$ es el valor de ψ a una distancia r . La figura 6.23 muestra gráficas de $[\psi(r)]^2$ como una función de r para los orbitales 1s, 2s y 3s del átomo de hidrógeno.

Observará que las gráficas de la figura 6.23 lucen distintas a las gráficas de las funciones de probabilidad radial de la figura 6.19. Estos dos tipos de gráficas para los orbitales s están muy relacionados, pero proporcionan información de cierta forma diferente. La densidad de probabilidad, $[\psi(r)]^2$, nos indica la probabilidad de encontrar al electrón en un punto específico del espacio a una distancia r del núcleo. La función de probabilidad radial, la cual denotaremos como $P(r)$, nos indica la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto a una distancia r del núcleo. En otras palabras, para obtener $P(r)$ necesitamos “sumar” las probabilidades de encontrar al electrón en todos los puntos a una distancia r del núcleo. La diferencia entre estas descripciones puede parecer muy sutil, pero las matemáticas nos proporcionan una forma muy precisa de relacionarlas.

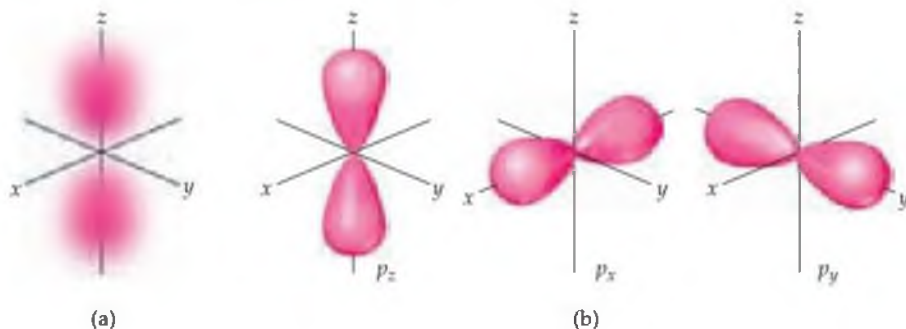


▲ **Figura 6.21** Probabilidad en un punto. La densidad de probabilidad, $\psi(r)^2$, da la probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto específico a una distancia r del núcleo. La función de probabilidad radial, $4\pi r^2 \psi(r)^2$, da la probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier punto a una distancia r del núcleo; en otras palabras, en cualquier punto de la esfera de radio r .

Orbitales p

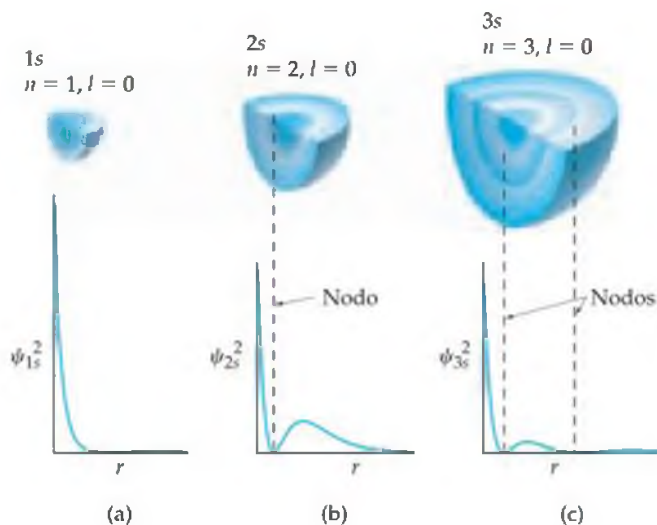
La distribución de la densidad electrónica para un orbital $2p$ aparece en la figura 6.22(a) ►. Como podemos apreciar en esta figura, la densidad electrónica no está distribuida en una simetría esférica como en un orbital s . En su lugar, la densidad electrónica está concentrada en dos regiones a ambos lados del núcleo, separadas por un nodo en el núcleo. Decimos que este orbital con forma de mancuerna tiene dos *lóbulos*. Recuerde que no estamos diciendo cómo se mueve el electrón dentro del orbital. Lo único que refleja la figura 6.22(a) es la distribución *promedio* de la densidad electrónica en un orbital $2p$.

Si comenzamos con la capa $n = 2$, cada capa tiene tres orbitales p . Recuerde que el número cuántico l para los orbitales p es 1. Por lo tanto, el número cuántico magnético m_l puede tener tres valores posibles: -1 , 0 y $+1$. Entonces, existen tres orbitales $2p$, tres orbitales $3p$, y así sucesivamente, los cuales corresponden a tres posibles valores de m_l . Cada conjunto de orbitales p tiene forma de mancuerna como se ve en la figura 6.22(a) para los orbitales $2p$. Para cada valor de n , los tres orbitales p tienen el mismo tamaño y forma, pero difieren entre sí en su orientación en el espacio. En general representamos a los orbitales p dibujando la forma y orientación de sus funciones de onda, como vemos en la figura 6.22(b). Es conveniente etiquetarlos como orbitales p_x , p_y y p_z . La letra subíndice indica el eje cartesiano sobre el que están orientados los



▲ **Figura 6.22** Orbitales p .

(a) Distribución de la densidad electrónica de un orbital $2p$. (b) Representaciones de contorno de los tres orbitales p . Observe que el subíndice del rótulo del orbital indica el eje en el que se encuentra el orbital.



◀ **Figura 6.23** Distribución de la densidad de probabilidad en los orbitales $1s$, $2s$ y $3s$.

La parte inferior de la figura muestra cómo varía la densidad de probabilidad, $\psi(r)^2$, como una función de la distancia r a partir del núcleo. La parte superior de la figura muestra un corte de la densidad electrónica esférica en cada uno de los orbitales s .

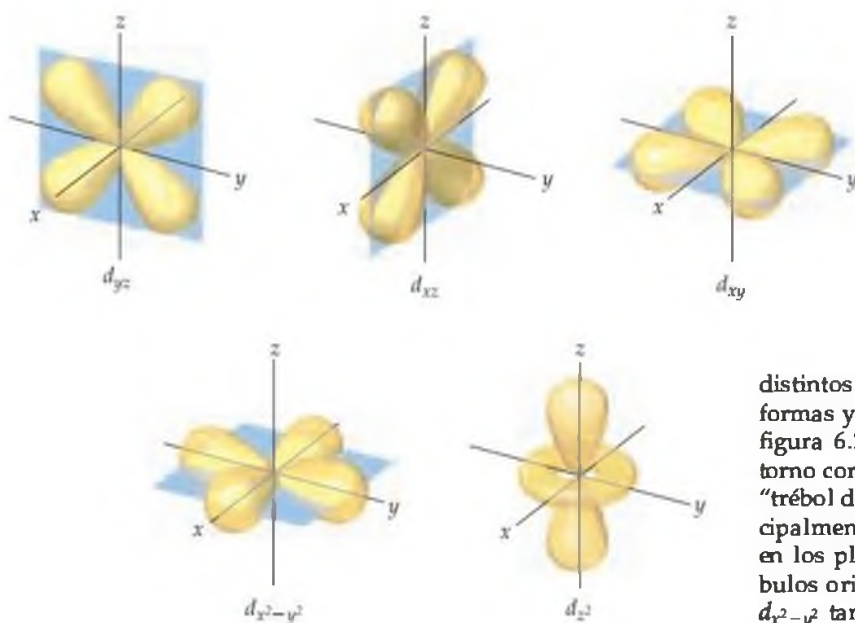
función de probabilidad radial a una distancia r , $P(r)$, es tan sólo la densidad de probabilidad a una distancia r , $[\psi(r)]^2$ multiplicada por el área de la superficie de la esfera, la cual está dado por la fórmula $4\pi r^2$:

$$P(r) = 4\pi r^2 [\psi(r)]^2$$

Por lo tanto, las gráficas de $P(r)$ de la figura 6.19 son iguales a las gráficas de $[\psi(r)]^2$ de la figura 6.23 multiplicadas por $4\pi r^2$. El hecho de que $4\pi r^2$ se incrementa rápidamente cuando nos alejamos del núcleo hace que los dos conjuntos de gráficas luzcan muy diferentes. Por ejemplo, la gráfica de $[\psi(r)]^2$ para el orbital $3s$ (Figura 6.23) muestra que la función generalmente disminuye entre más nos alejamos del núcleo, pero cuando la multiplicamos por $4\pi r^2$, vemos picos que aumentan y aumentan cuando nos alejamos del núcleo (Figura 6.19). Vemos que las funciones de probabilidad radial de la figura 6.19 nos proporcionan información más útil, ya que nos indican la probabilidad de encontrar al electrón en todos los puntos a una distancia r del núcleo, y no sólo en un punto en particular.

Ejercicios relacionados: 6.48, 6.57, 6.58 y 6.91.

Como muestra la figura 6.21, la colección de puntos a una distancia r del núcleo es simplemente una esfera de radio r . La densidad de probabilidad en cualquier punto de la esfera es $[\psi(r)]^2$. Para sumar todas las densidades de probabilidad individual es necesario utilizar cálculo, el cual está más allá del alcance de este libro (en el lenguaje del cálculo, "integramos la densidad de probabilidad sobre la superficie de la esfera"). Sin embargo, el resultado que obtenemos es fácil de describir. La



▲ **Figura 6.24** Representaciones de contorno de los cinco orbitales d .

orbitales.* Como los orbitales s , los orbitales p incrementan su tamaño conforme nos movemos de $2p$ a $3p$ a $4p$, y así sucesivamente.

Orbitales d y f

Cuando n es 3 o mayor, nos encontramos con los orbitales d (para los cuales $l = 2$). Existen cinco orbitales $3d$, cinco orbitales $4d$, y así sucesivamente, porque en cada capa hay cinco posibles valores para el número cuántico m_l : $-2, -1, 0, 1$ y 2 . Los

distintos orbitales d de una capa dada tienen diferentes formas y orientaciones en el espacio, como muestra la figura 6.24. Cuatro de las representaciones de contorno correspondientes al orbital d tienen una forma de “trébol de cuatro hojas”, y cada una se encuentra principalmente en un plano. Los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se encuentran en los planos xy , xz y yz , respectivamente, con los lóbulos orientados entre los ejes. Los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ también se encuentran en el plano xy , pero los lóbulos se encuentran a lo largo de los ejes x y y . El orbital d_{z^2} luce muy diferente a los otros cuatro: tiene dos

lóbulos a lo largo del eje z y una “dona” en el plano xy . Aunque el orbital d_{z^2} luce muy diferente a los otros orbitales d , tiene la misma energía que los otros cuatro orbitales d . Las representaciones de la figura 6.24 se utilizan comúnmente para todos los orbitales d , independientemente del número cuántico principal.

Cuando n es 4 o mayor, hay siete orbitales f equivalentes (para los que $l = 3$). Las formas de los orbitales f son incluso más complicadas que las correspondientes a los orbitales d , y no las presentamos aquí. Sin embargo, como veremos en la siguiente sección, debe estar consciente de la existencia de los orbitales f , cuando consideremos la estructura electrónica de los átomos que se encuentran en la parte inferior de la tabla periódica.

En muchos casos a lo largo del libro verá que saber el número y las formas de los orbitales atómicos le ayudarán a comprender la química en el nivel molecular. Por lo tanto verá que es útil memorizar las formas de los orbitales que aparecen en las figuras 6.20, 6.23 y 6.24.

PIÉNSELO UN POCO

Observe que en la figura 6.22(a) el color interior de cada lóbulo es rosa oscuro, pero se aclara hasta un rosa pálido en los bordes. ¿Qué representa este cambio de color?

6.7 ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Uno de nuestros objetivos en este capítulo ha sido determinar las estructuras electrónicas de los átomos. Hasta el momento, hemos visto que la mecánica cuántica da origen a una descripción muy elegante del átomo de hidrógeno. Sin embargo, este átomo sólo tiene un electrón. ¿Cómo debe cambiar nuestra descripción de la estructura electrónica de los átomos cuando consideramos átomos con dos o más electrones (un *átomo polielectrónico*)? Para describir estos átomos, debemos considerar la naturaleza de los orbitales y sus energías relativas, así como la forma en que los electrones ocupan los orbitales disponibles.

Orbitales y sus energías

El modelo de la mecánica cuántica no sería muy útil si no pudiéramos extender hacia otros átomos lo que hemos aprendido sobre el hidrógeno. Por fortuna, podemos describir la estructura electrónica de átomos polielectrónicos (con muchos electrones) en

*No podemos hacer una simple correspondencia entre los subíndices (x , y y z) y los valores permitidos de m_l ($1, 0$ y -1). La explicación a esto está fuera del alcance de un libro básico.

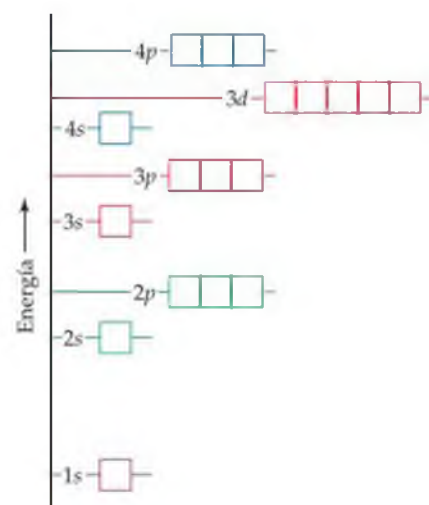
términos de orbitales como los del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, podemos seguir designando a los orbitales como $1s$, $2p_x$ y así sucesivamente. Además, estos orbitales tienen las mismas formas generales que las correspondientes a los orbitales del hidrógeno.

Aunque las formas de los orbitales para átomos polielectrónicos son las mismas que las del hidrógeno, la presencia de más de un electrón modifica mucho las energías de los orbitales. En el hidrógeno, la energía de un orbital sólo depende de su número cuántico principal, n (Figura 6.18); por ejemplo, las subcapas $3s$, $3p$ y $3d$ tienen la misma energía. Sin embargo, en un átomo polielectrónico las repulsiones electrón-electrón ocasionan que las diferentes subcapas tengan distintas energías, como se aprecia en la figura 6.25. Para comprender por qué sucede esto, debemos considerar las fuerzas entre los electrones y cómo es que estas fuerzas se ven afectadas por las formas de los orbitales. Sin embargo, dejaremos este análisis para el capítulo 7.

La idea importante es ésta: en un átomo polielectrónico, para un valor dado de n , la energía de un orbital aumenta cuando se incrementa el valor de l . Puede ver esto ilustrado en la figura 6.25. Por ejemplo, observe que los orbitales $n = 3$ (rojo) incrementan su energía en el orden $3s < 3p < 3d$. La figura 6.25 muestra un diagrama cualitativo de niveles de energía; las energías exactas de los orbitales y sus espaciamientos difieren de un átomo a otro. Observe que todos los orbitales de una subcapa dada (como los cinco orbitales $3d$) aún tienen la misma energía, tal como en el átomo de hidrógeno. Se dice que los orbitales que tienen la misma energía están degenerados.

PIÉNSELO UN POCO

Para un átomo polielectrónico, ¿podemos predecir sin ambigüedades si el orbital $4s$ tiene menor o mayor energía que los orbitales $3d$?



▲ **Figura 6.25 Niveles de energía de los orbitales de átomos polielectrónicos.** En un átomo polielectrónico, las energías de las subcapas en cada capa siguen el orden $ns < np < nd < nf$. Como en la figura 6.18, cada cuadro representa un orbital.

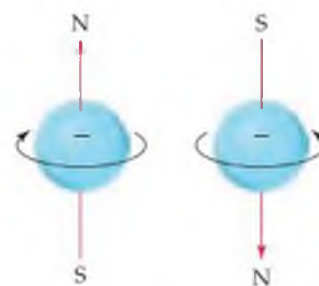
Espín electrónico y el principio de exclusión de Pauli

Ya hemos visto que podemos utilizar los orbitales como los del hidrógeno para describir átomos polielectrónicos. Sin embargo, ¿qué determina en cuáles orbitales residen los electrones? Es decir, ¿de qué manera los electrones de un átomo polielectrónico ocupan los orbitales disponibles? Para responder a esta pregunta, debemos considerar una propiedad adicional del electrón.

Cuando los científicos estudiaron detalladamente los espectros de líneas de átomos polielectrónicos, observaron una característica muy desconcertante: las líneas que originalmente pensaron que eran una sola resultaron pares de líneas muy juntas. Esto significaba, en esencia, que había el doble de niveles de energía de los que se "suponía". En 1925, los físicos holandeses George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron una solución a este dilema. Postularon que los electrones tienen una propiedad intrínseca, llamada **espín electrónico**, que ocasiona que cada electrón se comporte como si fuera una diminuta esfera girando sobre su propio eje.

A estas alturas es probable que no le sorprenda saber que el espín electrónico está cuantizado. Esta observación dio lugar a la asignación de un nuevo número cuántico para el electrón, además de n , l y m_l , los cuales ya hemos explicado. Este nuevo número cuántico, el **número cuántico magnético de espín**, se denota como m_s (el subíndice s es por spin). Hay dos posibles valores permitidos para m_s , $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$ los cuales se interpretaron primero como que indicaban las dos direcciones opuestas en las que el electrón puede girar. Una carga que gira produce un campo magnético; por lo tanto, las dos direcciones opuestas de giro producen campos magnéticos con direcciones opuestas, como muestra la figura 6.26.* Estos dos campos magnéticos opuestos ocasionan el desdoblamiento de las líneas espectrales en pares muy juntos.

El espín electrónico es crucial para comprender las estructuras electrónicas de los átomos. En 1925, el físico austriaco Wolfgang Pauli (1900-1958) descubrió el principio que gobierna los arreglos de electrones en átomos polielectrónicos. El **principio de exclusión de Pauli** establece que dos electrones de un átomo no pueden



▲ **Figura 6.26 Espín electrónico.** El electrón se comporta como si estuviera girando sobre un eje y, por lo tanto, genera un campo magnético cuya dirección depende de la dirección de giro. Las dos direcciones del campo magnético corresponden a los dos posibles valores del número cuántico de espín, m_s .

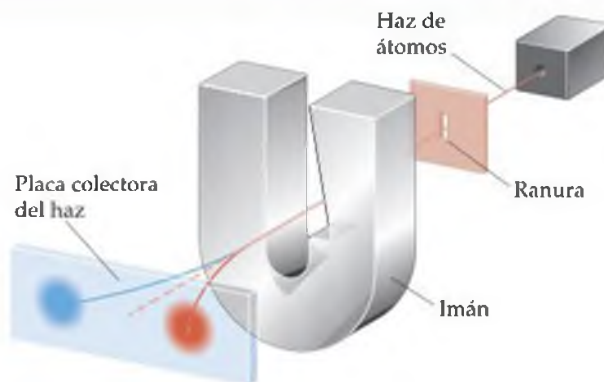
*Como explicamos antes, el electrón tiene propiedades de partícula y de onda. Por lo tanto, la imagen de un electrón como una esfera cargada que gira es, estrictamente hablando, tan sólo una representación visual útil que nos ayuda a comprender las dos direcciones del campo magnético que un electrón puede tener.

Un panorama detallado

EVIDENCIA EXPERIMENTAL DEL ESPÍN ELECTRÓNICO

Incluso antes de que se propusiera un espín electrónico, había evidencia experimental de que los electrones tenían una propiedad adicional que debía explicarse. En 1921, Otto Stern y Walter Gerlach tuvieron éxito al separar un haz de átomos neutros en dos grupos pasándolos a través de un campo magnético no homogéneo. Su experimento aparece en la figura 6.27. Supongamos que utilizaron un haz de átomos de hidrógeno (en realidad, utilizaron átomos de plata, los cuales contienen sólo un electrón desapareado). Normalmente esperaríamos que los átomos neutros no se vieran afectados por un campo magnético. Sin embargo, el campo magnético que surge del espín del electrón interactúa con el campo del imán, y desvía al átomo de su trayectoria recta. Como vemos en la figura 6.27, el campo magnético divide en dos al haz, lo que sugiere que hay dos (y sólo dos) valores equivalentes para el propio campo magnético del electrón. El experimento de Stern-Gerlach pudo interpretarse rápidamente una vez que se supo que hay exactamente dos valores para el espín del electrón. Estos valores producen campos magnéticos iguales con direcciones opuestas.

Ejercicio relacionado: 6.94.



▲ **Figura 6.27 Experimento de Stern-Gerlach.** Los átomos en los que el número cuántico de espín electrónico (m_s) del electrón desapareado es $+\frac{1}{2}$ se desvían en una dirección, y aquellos en los que m_s es $-\frac{1}{2}$ se desvían en la otra.

tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos n , l , m_l y m_s . Para un orbital dado ($1s$, $2p_z$, y así sucesivamente), los valores de n , l y m_l son fijos. Por lo tanto, si queremos colocar más de un electrón en un orbital y satisfacer el principio de exclusión de Pauli, nuestra única opción es asignar diferentes valores de m_s a los electrones. Como sólo hay dos valores para este número cuántico, concluimos que *un orbital puede tener un máximo de dos electrones y deben tener espines opuestos*. Esta restricción nos permite hacer referencia a los electrones de un átomo, dando sus números cuánticos y, por consiguiente, definiendo la región en el espacio en donde es más probable encontrar a cada electrón. También proporciona la clave para uno de los problemas más grandes en química: comprender la estructura de la tabla periódica de los elementos. En las siguientes dos secciones explicaremos estos temas.

6.8 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

Con el conocimiento de las energías relativas de los orbitales y el principio de exclusión de Pauli, estamos ahora en posición de considerar los arreglos de los electrones en los átomos. La forma en que los electrones se distribuyen entre los diversos orbitales de un átomo se conoce como la **configuración electrónica** del átomo. La configuración electrónica más estable de un átomo, el estado basal, es aquella en la que los electrones se encuentran en los estados de menor energía posible. Si no existieran restricciones en cuanto a los posibles valores de los números cuánticos de los electrones, todos ellos se aglomerarían en el orbital $1s$, ya que éste es el de menor energía (Figura 6.25). Sin embargo, el principio de exclusión de Pauli nos indica que, puede haber cuando más, dos electrones en cada orbital. Por lo tanto, *los orbitales se llenan en orden creciente de energía, con no más de dos electrones por orbital*. Por ejemplo, considere el átomo de litio, el cual tiene tres electrones (recuerde que el número de electrones en un átomo neutro es igual a su número atómico). El orbital $1s$ puede acomodar a dos de los electrones. El tercero se colocará en el siguiente orbital de menor energía, el $2s$.

Podemos representar cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la subcapa ocupada con un superíndice que indique el número de electrones en esa subcapa. Por ejemplo, para el litio escribimos $1s^2 2s^1$. También podemos mostrar el arreglo de los electrones como

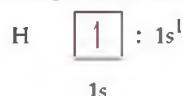


En este tipo de representación, al cual podemos llamar *diagrama de orbitales*, cada orbital se denota con un cuadro y cada electrón con una media flecha. Una media flecha que apunta hacia arriba ($\uparrow$) representa un electrón con un número cuántico magnético de espín positivo ($m_s = +\frac{1}{2}$) y una media flecha que apunta hacia abajo ($\downarrow$) representa un electrón con un número cuántico magnético de espín negativo ($m_s = -\frac{1}{2}$). Esta representación gráfica del espín electrónico es muy conveniente; de hecho, los químicos y físicos frecuentemente se refieren a los electrones como “espín hacia arriba” y “espín hacia abajo”, en lugar de especificar el valor de m_s .

Se dice que los electrones que tienen espines opuestos están *apareados* cuando se encuentran en el mismo orbital ($\uparrow\downarrow$). Un *electrón desapareado* es aquél que no está acompañado por otro electrón de espín opuesto. En el caso del átomo de litio los dos electrones en el orbital 1s están apareados, y el electrón del orbital 2s está desapareado.

Regla de Hund

Ahora considere cómo cambian las configuraciones electrónicas de los elementos cuando nos movemos de un elemento a otro a través de la tabla periódica. El hidrógeno tiene un electrón, el cual ocupa el orbital 1s en su estado basal.



En este caso, la elección de un electrón con espín hacia arriba es arbitraria; de igual forma podríamos mostrar el estado basal con un electrón con espín hacia abajo en el orbital 1s. Sin embargo, se acostumbra mostrar los electrones desapareados con su espín hacia arriba.

El siguiente elemento, helio, tiene dos electrones. Debido a que dos electrones con espines opuestos pueden ocupar un orbital, los dos electrones del helio se encuentran en el orbital 1s.



Los dos electrones presentes en el helio completan el llenado de la primera capa. Este arreglo representa una configuración muy estable, lo que es evidente por la poca reactividad química del helio.

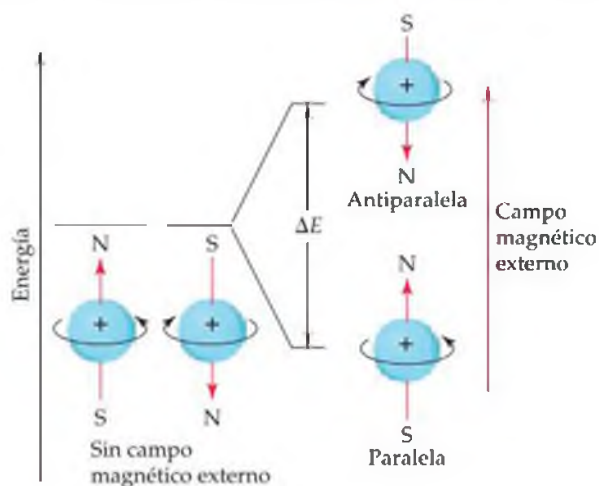
Las configuraciones electrónicas del litio y muchos otros elementos que le siguen en la tabla periódica aparecen en la tabla 6.3 ▼. Para el tercer electrón del litio, el cambio en el número cuántico principal representa un gran cambio de energía y

TABLA 6.3 ■ Configuraciones electrónicas de varios elementos ligeros

Elemento	Electrones totales	Diagrama de orbitales				Configuración electrónica
		1s	2s	2p	3s	
Li	3	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^1$
Be	4	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^2$
B	5	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ne	10	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Un reto importante que enfrenta el diagnóstico médico es poder ver el interior del cuerpo humano desde el exterior. Hasta hace poco tiempo, esto se lograba principalmente utilizando rayos X para obtener imágenes de huesos, músculos y órganos humanos. Sin embargo, el uso médico de los rayos X para obtener imágenes médicas tiene varias desventajas. Primero, los rayos X no proporcionan imágenes con buena resolución de estructuras fisiológicas superpuestas. Además, debido a que los tejidos dañados o enfermos con frecuencia producen la misma imagen que un tejido sano, los rayos X frecuentemente fallan en la detección de enfermedades o daños. Por último, los rayos X son radiación de alta energía que puede ocasionar daños fisiológicos, incluso en dosis bajas.

En la década de los años ochenta, una nueva técnica llamada obtención de imágenes por resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés) se colocó a la vanguardia de la tecnología médica para la obtención de imágenes. El fundamento de la MRI es un fenómeno llamado resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés), el cual se descubrió a mediados de la década de los años cuarenta. En la actualidad la NMR se ha convertido en uno de los métodos de espectroscopía más importantes que se utilizan en química. Éste se basa en la observación de que, al igual que los electrones, el núcleo de muchos elementos posee un espín intrínseco. Como el espín electrónico, el espín nuclear está cuantizado. Por ejemplo, el núcleo de ^1H (un protón) tiene dos posibles números cuánticos de espín nuclear magnético, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. El núcleo del hidrógeno es el que más comúnmente se estudia por la NMR.



▲ **Figura 6.28 Espín nuclear.** Al igual que el espín electrónico, el espín nuclear genera un pequeño campo magnético y tiene dos valores permitidos. En la ausencia de un campo magnético externo (izquierda), los dos estados de espín tienen la misma energía. Si se aplica un campo magnético externo (derecha), la alineación paralela del campo magnético nuclear tiene menos energía que la alineación antiparalela. La diferencia de energía, ΔE , se encuentra en la región de la frecuencia de radio del espectro electromagnético.

Un núcleo de hidrógeno en rotación actúa como un pequeño imán. En ausencia de efectos externos, los dos estados de espín tienen la misma energía. Sin embargo, cuando el núcleo se coloca en un campo magnético externo, pueden alinearse de forma paralela u opuesta (antiparalela) al campo, de acuerdo con su espín. La alineación paralela es, hasta cierto punto, de menor energía que la antiparalela, ΔE (Figura 6.28 ◀). Si los núcleos son irradiados con fotones cuya energía es igual a ΔE , el espín de los núcleos puede "invertirse", es decir, excitarse desde la alineación paralela hasta la antiparalela. La detección de esta inversión de los núcleos entre los dos estados de espín dio lugar al espectro NMR. La radiación utilizada en un experimento NMR está en el intervalo de la radiofrecuencia, por lo general entre 100 y 900 MHz, lo cual tiene mucho menos energía por fotón que los rayos X.

Debido a que el hidrógeno es un componente principal de los fluidos acuosos del cuerpo y del tejido graso, el núcleo del hidrógeno es el más conveniente para estudios mediante la MRI. En una MRI, el cuerpo de una persona se coloca en un campo magnético fuerte. Al irradiar al cuerpo con pulsos de radiación de radiofrecuencia y utilizar técnicas sofisticadas de detección, es posible obtener imágenes del tejido a diferentes profundidades del cuerpo con un detalle espectacular (Figura 6.29 ▼). La capacidad de obtener muestras a diferentes profundidades permite a los técnicos médicos construir imágenes tridimensionales del cuerpo.

La MRI no presenta ninguna de las desventajas de los rayos X. El tejido enfermo aparece muy distinto del tejido sano, es mucho más fácil diferenciar las estructuras superpuestas a diferentes profundidades del cuerpo, y la radiación de radiofrecuencia no es dañina para los humanos en las dosis utilizadas. La técnica ha influido tanto en la práctica médica moderna que Paul Lauterbur, un químico, y Peter Mansfield, un físico, fueron galardonados con el Premio Nobel de Fisiología o Medicina 2003 por sus descubrimientos relacionados con la MRI. La principal desventaja de la MRI es que es una técnica costosa: el costo actual de un instrumento nuevo de MRI para aplicaciones clínicas es de más de 1.5 millones de dólares.

Ejercicios relacionados: 6.94 y 6.95.



◀ **Figura 6.29 Imagen MRI.** Esta imagen de una cabeza humana, obtenida mediante la MRI, muestra las estructuras de un cerebro, vías de aire y tejidos faciales normales.

un cambio correspondiente en la distancia promedio entre el electrón y el núcleo. Ésta representa el inicio de una nueva capa ocupada con electrones. Como puede ver al revisar la tabla periódica, el litio comienza una nueva fila de la tabla. Es el primer miembro de los metales alcalinos (Grupo 1A).

El elemento que sigue al litio es el berilio; su configuración electrónica es $1s^2 2s^2$ (Tabla 6.3). El boro, cuyo número atómico es 5, tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$. El quinto electrón debe colocarse en un orbital $2p$, ya que el orbital $2s$ está lleno. Como los tres orbitales $2p$ tienen la misma energía, no importa qué orbital $2p$ se ocupe.

Con el siguiente elemento, carbono, encontramos una nueva situación. Sabemos que el sexto electrón debe ir en un orbital $2p$. Sin embargo, ¿este nuevo electrón va en el orbital $2p$ que ya tiene un electrón, o en uno de los otros dos orbitales $2p$? Esta pregunta se responde por medio de la **regla de Hund**, la cual establece que *en el caso de orbitales degenerados (p , d , f), se alcanza la menor energía cuando el número de electrones con el mismo espín es máximo*. Esto quiere decir que los electrones ocuparán el máximo número de orbitales individuales disponibles, y que estos electrones individuales en una subcapa dada tendrán el mismo número cuántico magnético de espín. Se dice que los electrones acomodados de esta forma tienen *espines paralelos*. Por lo tanto, para que un átomo de carbono tenga una energía mínima, los dos electrones $2p$ tendrán el mismo espín. Para que esto ocurra, los electrones deben estar en orbitales $2p$ distintos, como muestra la tabla 6.3. Entonces, un átomo de carbono en su estado basal tiene dos electrones desapareados. De forma similar, para el nitrógeno en su estado basal, la regla de Hund requiere que los tres electrones $2p$ ocupen individualmente cada uno de los tres orbitales $2p$. Ésta es la única forma en que los tres electrones pueden tener el mismo espín. En el caso del oxígeno y el flúor, colocamos cuatro y cinco electrones, respectivamente, en los orbitales $2p$. Para lograr esto, apareamos los electrones en los orbitales $2p$, como veremos en el Ejercicio resuelto 6.7.

La regla de Hund se basa parte en el hecho de que los electrones se repelen entre sí. Al ocupar diferentes orbitales, los electrones permanecen lo más lejos posible uno de otro, con lo que disminuyen al mínimo las repulsiones electrón-electrón.

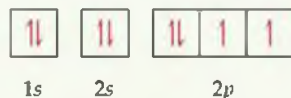
■ EJERCICIO RESUELTO 6.7 Diagramas de orbitales y configuraciones electrónicas

Dibuje el diagrama de orbitales para la configuración electrónica del oxígeno, cuyo número atómico es 8. ¿Cuántos electrones desapareados posee un átomo de oxígeno?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Como el número atómico del oxígeno es 8, cada átomo de oxígeno tiene ocho electrones. La figura 6.25 muestra el ordenamiento de los orbitales. Los electrones (representados como flechas) se colocan en los orbitales (representados como cajas) comenzando con el orbital de menor energía, el $1s$. Cada orbital puede contener un máximo de dos electrones (principio de exclusión de Pauli). Debido a que los orbitales $2p$ están degenerados, colocamos un electrón en cada uno de estos orbitales (espín hacia arriba) antes de aparear cualquier electrón (regla de Hund).

Resolución: En los orbitales $1s$ y $2s$ colocamos dos electrones con sus espines apareados. Esto deja cuatro electrones para los tres orbitales degenerados $2p$. Siguiendo la regla de Hund, colocamos un electrón en cada orbital $2p$, hasta que los tres orbitales tengan un electrón cada uno. El cuarto electrón entonces se aparea con uno de los tres electrones que ya se encuentran en un orbital $2p$, por lo que la representación es



La configuración electrónica correspondiente se escribe como $1s^2 2s^2 2p^4$. El átomo tiene dos electrones desapareados.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Escriba la configuración electrónica del fósforo, elemento 15. (b) ¿Cuántos electrones desapareados posee un átomo de fósforo?

Respuestas: (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, (b) tres.

Configuraciones electrónicas abreviadas

El llenado de la subcapa $2p$ se completa en el neón (Tabla 6.3), el cual tiene una configuración estable con ocho electrones (un *octeto*) en su capa ocupada más externa. El siguiente elemento, el sodio, cuyo número atómico es 11, marca el inicio de una nueva fila de la tabla periódica. El sodio tiene un solo electrón $3s$, más allá de la configuración estable del neón. Por lo tanto podemos abreviar la configuración electrónica del sodio, como



El símbolo [Ne] representa la configuración electrónica de los 10 electrones de neón, $1s^2 2s^2 2p^6$. Escribir la configuración electrónica como [Ne] $3s^1$ nos ayuda a enfocarnos en los electrones más externos del átomo, los cuales son los grandes responsables del comportamiento químico de un elemento.

Podemos generalizar lo que hemos hecho para la configuración electrónica del sodio. Al escribir la *configuración electrónica abreviada* de un elemento, la configuración electrónica del gas noble más cercano a él, y de menor número atómico, se representa con su símbolo químico entre corchetes. Por ejemplo, podemos escribir la configuración electrónica del litio como



Nos referimos a los electrones representados por el símbolo del gas noble como el *centro* (o *core*) de *gas noble* del átomo. A estos electrones de la capa interna se les conoce más comúnmente como **electrones internos**. Los electrones que aparecen después del centro de gas noble se conocen como *electrones de la capa externa*. Los electrones de esta capa externa incluyen a los electrones involucrados en el enlace químico, los cuales se conocen como **electrones de valencia**. En el caso de elementos más ligeros (aquellos con un número atómico de 30 o menor), todos los electrones de la capa externa son electrones de valencia. Como explicaremos más adelante, muchos de los elementos pesados tienen subcapas completamente llenas, las cuales no están involucradas en los enlaces y, por lo tanto, no se consideran electrones de valencia.

Si comparamos la configuración electrónica abreviada del litio con la del sodio, podemos apreciar por qué estos dos elementos son tan parecidos químicamente. Estos tienen el mismo tipo de configuración electrónica en la capa ocupada más externa. De hecho, todos los miembros del grupo de metales alcalinos (1A) tienen un solo electrón de valencia *s* además de una configuración de gas noble.

Metales de transición

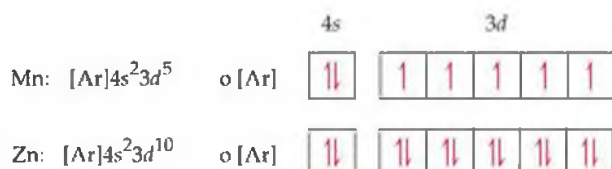
El elemento argón (gas noble), marca el final de la fila que inicia con el sodio. La configuración del argón es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. En la tabla periódica, el siguiente elemento después del argón es el potasio (K), número atómico 19. Por todas sus propiedades químicas, el potasio es claramente un miembro del grupo de los metales alcalinos. Los hechos experimentales sobre las propiedades del potasio no dejan duda alguna de que el electrón más externo de este elemento ocupa un orbital *s*. Pero esto significa que el electrón de mayor energía *no* ha ocupado un orbital $3d$, lo que podríamos esperar que hiciera. Aquí, el ordenamiento de los niveles de energía es tal, que el orbital $4s$ tiene menos energía que el orbital $3d$ (Figura 6.25). Entonces, la configuración electrónica abreviada del potasio es



Después de que se completa el llenado del orbital $4s$ (esto ocurre con el átomo de calcio), el siguiente conjunto de orbitales por llenar es el $3d$ (verá que, conforme avancemos, le resultará útil consultar con frecuencia la tabla periódica que aparece en el interior de la portada de este libro). Si comenzamos con el escandio y nos extendemos hasta el zinc, los electrones se van añadiendo a los cinco orbitales $3d$ hasta que están completamente llenos. Por lo tanto, la cuarta fila de la tabla periódica es más ancha que las dos filas anteriores, por 10 elementos. Estos 10 elementos se conocen como **elementos de transición** o **metales de transición**. Observe la posición de estos elementos en la tabla periódica.

Al derivar las configuraciones electrónicas de los elementos de transición, los orbitales se llenan de acuerdo con la regla de Hund; los electrones se agregan a los orbitales $3d$, de uno en uno, hasta que los cinco orbitales tienen un electrón cada uno. Después se colocan electrones adicionales en los orbitales $3d$ apareando los espines hasta que la capa esté completamente llena.

Las configuraciones electrónicas abreviadas y las representaciones de diagramas de orbitales correspondientes de dos elementos de transición son las siguientes:



Una vez que todos los orbitales 3d se han llenado con dos electrones cada uno, se empiezan a ocupar los orbitales 4p hasta que se logra un octeto completo de electrones externos ($4s^24p^6$) con el criptón (Kr), número atómico 36, otro de los gases nobles. El rubidio (Rb) marca el comienzo de la quinta fila. Consulte de nuevo la tabla periódica que se encuentra en la portada interior del libro. Observe que esta fila es, en cualquier aspecto, como la anterior, con la excepción de que el valor de n es mayor que 1.

PIÉNSELO UN POCO

De acuerdo con la estructura de la tabla periódica, ¿cuál se ocupa primero, el orbital 6s o los orbitales 5d?

Lantánidos y actínidos

La sexta fila de la tabla periódica comienza de forma similar a la anterior: un electrón en el orbital 6s del cesio (Cs) y dos electrones en el orbital 6s del bario (Ba). Sin embargo, observe que la tabla periódica tiene entonces una separación, y el conjunto subsiguiente de elementos (elementos 58-71) se coloca por debajo de la parte principal de la tabla. Esta parte es donde comenzamos a encontrar un nuevo conjunto de orbitales, los 4f.

Hay siete orbitales degenerados 4f, que corresponden a los siete valores permitidos de m_l , que van de 3 a -3. Por lo tanto, se necesitan 14 electrones para llenar por completo los orbitales 4f. Los 14 elementos que corresponden al llenado de los orbitales 4f se conocen como **elementos lantánidos** o **tierras raras**. Estos elementos se colocan debajo de los demás elementos para evitar que la tabla periódica sea demasiado ancha. Las propiedades de los elementos lantánidos son muy similares, y estos elementos se encuentran juntos en la naturaleza. Durante muchos años fue casi imposible separarlos.

Como las energías de los orbitales 4f y 5d se encuentran muy cerca entre sí, las configuraciones electrónicas de algunos lantánidos involucran electrones 5d. Por ejemplo, los elementos lantano (La), cerio (Ce) y praseodimio (Pr) tienen las siguientes configuraciones electrónicas:



Como el La tiene un solo electrón 5d, algunas veces se coloca debajo del itrio (Y) como el primer miembro de la tercera serie de los elementos de transición; el Ce se coloca entonces como el primer miembro de los lantánidos. Sin embargo, de acuerdo con su química, el La puede considerarse como el primer elemento de la serie lantánida. Si se acomodan de esta forma, existen menos excepciones aparentes en el llenado regular de los orbitales 4f, entre los siguientes miembros de la serie.

Después de la serie de lantánida, la tercera serie de elementos de transición se completa llenando los orbitales 5d, seguido del llenado de los orbitales 6p. Esto nos lleva al radón (Rn), el elemento más pesado de los gases nobles conocidos.

La última fila de la tabla periódica comienza llenando los orbitales 7s. Los **elementos actínidos**, de los cuales el uranio (U, elemento 92) y el plutonio (Pu, elemento 94) son los más conocidos, se desarrollan completando los orbitales 5f. Los elementos actínidos son radiactivos, y la mayoría no se encuentra en la naturaleza.

6.9 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA

TABLA 6.4 ■ Configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos 2A y 3A

Grupo 2A	
Be	[He] $2s^2$
Mg	[Ne] $3s^2$
Ca	[Ar] $4s^2$
Sr	[Kr] $5s^2$
Ba	[Xe] $6s^2$
Ra	[Rn] $7s^2$
Grupo 3A	
B	[He] $2s^2 2p^1$
Al	[Ne] $3s^2 3p^1$
Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
In	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$
Tl	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$

Nuestro breve estudio sobre las configuraciones electrónicas de los elementos nos ha llevado a través de la tabla periódica. Hemos visto que las configuraciones electrónicas de los elementos se relacionan con su posición en la tabla periódica. Esta tabla está estructurada de manera que los elementos con el mismo patrón de configuración electrónica de su capa externa (de valencia) estén acomodados en columnas. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los elementos en los grupos 2A y 3A aparecen en la tabla 6.4 ◀. Vemos que todos los elementos del 2A tienen configuraciones externas ns^2 , mientras que todos los elementos del 3A tienen configuraciones $ns^2 np^1$.

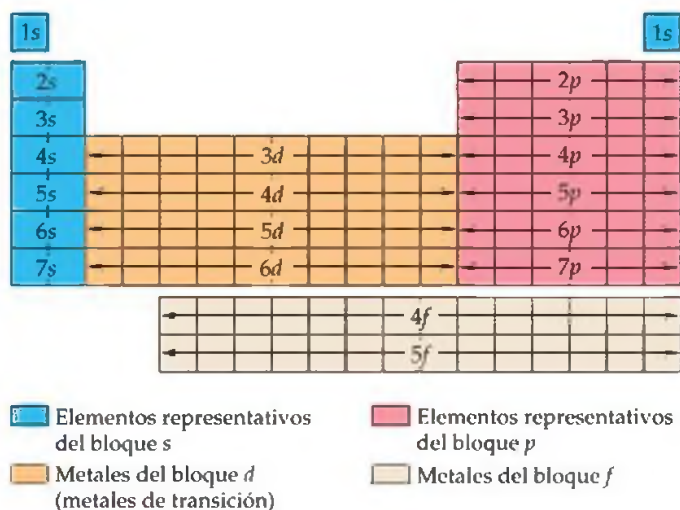
En la tabla 6.2 vimos que el número total de orbitales en cada capa es igual a n^2 : 1, 4, 9 o 16. Debido a que cada orbital puede contener dos electrones, cada capa puede acomodar hasta $2n^2$ electrones: 2, 8, 18 o 32. La estructura de la tabla periódica refleja su estructura orbital. La primera fila tiene dos elementos, la segunda y tercera filas tienen ocho elementos, la cuarta y quinta filas tienen 18 elementos y la sexta fila tiene 32 (incluyendo los metales lantánidos). Algunos de los números se repiten porque llegamos al final de una fila de la tabla periódica antes de que una capa se llene por completo. Por ejemplo, la tercera fila tiene ocho elementos, los cuales corresponden al llenado de los orbitales 3s y 3p. Los orbitales restantes de la tercera capa, los orbitales 3d, no comienzan a llenarse sino hasta la cuarta fila de la tabla periódica (y luego de que se ha llenado el orbital 4s). Asimismo, los orbitales 4d no comienzan a llenarse sino hasta la quinta fila de la tabla, y los orbitales 4f no comienzan a llenarse sino hasta la sexta fila.

Todas estas observaciones son evidentes en la estructura de la tabla periódica. Por esta razón, enfatizamos que *la tabla periódica es la mejor guía para saber el orden en que se llenan los orbitales*. Puede escribir con facilidad la configuración electrónica de un elemento si lo hace de acuerdo con su posición en la tabla periódica.

El patrón se resume en la figura 6.30 ◀. Observe que los elementos pueden agruparse por el *tipo* de orbital en el que se colocan los electrones. Del lado izquierdo hay dos columnas de elementos, coloreadas en azul. Estos elementos, conocidos como metales alcalinos (Grupo 1A) y los metales alcalinotérreos (Grupo 2A), son aquellos en los que los orbitales de valencia *s* se están llenando. Del lado derecho hay un bloque rosa de seis columnas. Éstos son elementos en los que los orbitales de valencia *p* se están llenando. Los bloques *s* y *p* de la tabla periódica forman los **elementos representativos**, los cuales algunas veces son llamados **elementos de los grupos principales**.

En la mitad de la figura 6.30 hay un bloque dorado de 10 columnas que contienen a los metales de transición. Éstos son los elementos en los que los orbitales de valencia *d* se están llenando. Debajo de la parte principal de la tabla hay dos filas color café claro que contienen 14 columnas. Estos elementos se conocen con frecuencia como los **metales del bloque f**, debido a que son los elementos cuyos orbitales de valencia *f* se están llenando.

Recuerde que los números 2, 6, 10 y 14 son precisamente los números de electrones que pueden llenar las subcapas *s*, *p*, *d* y *f*, respectivamente. También recuerde que la capa 1s es la primera subcapa *s*, la 2p es la primera subcapa *p*, la 3d es la primera subcapa *d* y la 4f es la primera subcapa *f*.



▲ Figura 6.30 Regiones de la tabla periódica. En este diagrama de bloques de la tabla periódica se muestra el orden en el que se agregan los electrones a los orbitales conforme nos movemos de principio a fin a través de la tabla.

EJERCICIO RESUELTO 6.8 Configuraciones electrónicas para un grupo

¿Cuál es la configuración electrónica de valencia que es característica de los elementos del grupo 7A, los halógenos?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Primero localizamos a los halógenos en la tabla periódica, escribimos las configuraciones electrónicas para los dos primeros elementos, y después determinamos la similitud general entre ellos.

Resolución: El primer miembro del grupo de los halógenos es el flúor, número atómico 9. La configuración electrónica abreviada para el flúor es



De forma similar, la del cloro, el segundo halógeno es



A partir de estos ejemplos, vemos que la configuración electrónica de valencia característica de un halógeno es ns^2np^5 , donde n va de 2, en el caso del flúor, hasta 6, en el caso del astato.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué familia de elementos se caracteriza por la configuración electrónica ns^2np^2 , en la capa ocupada más externa?

Respuesta: Grupo 4A.

EJERCICIO RESUELTO 6.9 Configuraciones electrónicas a partir de la tabla periódica

(a) Escriba la configuración electrónica para el bismuto, elemento 83. (b) Escriba la configuración electrónica abreviada para este elemento. (c) ¿Cuántos electrones desapareados posee cada átomo de bismuto?

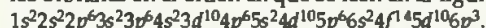
SOLUCIÓN

(a) Escribimos la configuración moviéndonos a través de la tabla periódica fila por fila, y escribiendo las ocupaciones del orbital correspondiente a cada fila (consulte la figura 6.29).

Primera fila	$1s^2$
Segunda fila	$2s^22p^6$
Tercera fila	$3s^23p^6$
Cuarta fila	$4s^23d^{10}4p^6$
Quinta fila	$5s^24d^{10}5p^6$
Sexta fila	$6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
Total:	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$

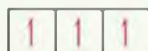
Observe que 3 es el valor más bajo posible que n puede tener para un orbital d , y que 4 es el valor más bajo posible de n para un orbital f .

El total de los números en superíndice debe ser igual al número atómico del bismuto, 83. Los electrones pueden presentarse, como aparece arriba en la fila "Total", en orden creciente de número cuántico principal. Sin embargo, también es correcto presentar los orbitales en el orden en que se leen en la figura 6.30:



(b) Para escribir la configuración electrónica abreviada localizamos al bismuto en la tabla periódica y después retrocedemos hacia el gas noble más cercano, el cual es el Xe, elemento 54. Entonces, el centro de gas noble es [Xe]. Después leemos los electrones externos en la tabla periódica como lo hicimos antes. Si nos movemos del Xe al Cs, elemento 55, estaremos en la sexta fila. Al movernos en esta fila hasta el Bi, obtenemos los electrones externos. Por lo tanto, la configuración electrónica abreviada es $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$ o $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.

(c) A partir de la configuración electrónica abreviada vemos que la única subcapa parcialmente ocupada es la $6p$. La representación del diagrama de orbitales para esta subcapa es



De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones $6p$ ocupan individualmente los tres orbitales $6p$, con sus espines en paralelo. Por lo tanto, hay tres electrones desapareados en cada átomo de bismuto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas abreviadas para (a) Co (número atómico 27), (b) Te (número atómico 52).

Respuestas: (a) $[\text{Ar}]4s^23d^7$ o $[\text{Ar}]3d^74s^2$, (b) $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$ o $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$.

[illegible]

▲ Figura 6.31 Configuraciones electrónicas de valencia de los elementos.

La figura 6.31  muestra las configuraciones electrónicas de valencia del estado basal de todos los elementos. Puede utilizar esta figura para verificar sus respuestas cuando practique la escritura de las configuraciones electrónicas. Hemos escrito estas configuraciones con los orbitales listados por orden creciente de número cuántico principal. Como vimos en el Ejercicio resuelto 6.9, también podemos presentar los orbitales de acuerdo con el orden en que se llenan, tal como se leerían en la tabla periódica.

Las configuraciones electrónicas de la figura 6.31 nos permite volver a analizar el concepto de *electrones de valencia*. Por ejemplo, observe que cuando nos movemos del Cl ($[\text{Ne}]3s^23p^5$) hacia el Br ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$) añadimos una subcapa completa de electrones $3d$ a los electrones de la capa más externa además del centro de gas noble Ar. Aunque los electrones $3d$ son electrones de la capa más externa, no están involucrados en un enlace químico y, por lo tanto, no se consideran electrones de valencia. Por lo tanto, consideramos sólo a los electrones $4s$ y $4p$ del Br como electrones de valencia. De forma similar, si comparamos la configuración electrónica de la Ag y el Au, este último tiene completamente llena la capa $4f^{14}$, además del centro de gas noble, pero dichos electrones $4f$ no están involucrados en enlace alguno. En general, *en el caso de los elementos representativos no consideramos completamente llenas las subcapas d o f para que estén entre los electrones de valencia, y en el caso de los elementos de transición de igual forma no consideramos una subcapa f completamente llena para que esté entre los electrones de valencia.*

Configuraciones electrónicas anómalas

Si revisa cuidadosamente la figura 6.31, verá que las configuraciones electrónicas de ciertos elementos parece que no siguen las reglas que acabamos de explicar. Por ejemplo, la configuración electrónica del cromo es $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$, en lugar de $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$, la configuración que habríamos esperado. De forma similar, la configuración del cobre es $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$, en lugar de $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$. Este comportamiento anómalo es consecuencia en gran medida de la cercanía entre las energías de los orbitales $3d$ y $4s$. Esto con frecuencia ocurre cuando hay suficientes electrones para conseguir que conjuntos de orbitales degenerados se llenen precisamente hasta la mitad (como en el caso del cromo) o para llenar por completo una subcapa d (como en el cobre). Existen algunos casos similares entre los metales más pesados de transición (aquellos que tienen parcialmente llenos los orbitales $4d$ o $5d$) y entre los metales del bloque f . Aunque estas diferencias mínimas son interesantes, no tienen gran importancia química.

PIÉNSELO UN POCO

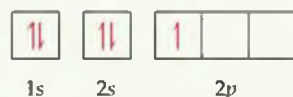
Los elementos Ni, Pd, y Pt se encuentran en el mismo grupo. Al examinar las configuraciones electrónicas de estos elementos en la figura 6.31, ¿qué puede concluir sobre las energías relativas de los orbitales nd y $(n + 1)s$ para este grupo?

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

El boro, número atómico 5, se presenta naturalmente como dos isótopo, ^{10}B y ^{11}B , con abundancias naturales de 19.9 y 80.1%, respectivamente. (a) ¿De qué formas difieren los isótopos entre sí? ¿La configuración electrónica del ^{10}B es diferente a la del ^{11}B ? (b) Dibuje el diagrama de orbitales para un átomo de ^{11}B . ¿Cuáles electrones son los de valencia? (c) Indique tres formas importantes en las que los electrones $1s$ del boro difieren de sus electrones $2s$. (d) El boro elemental reacciona con flúor para formar BF_3 , un gas. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de boro sólido con gas flúor. (e) ΔH_f° del $\text{BF}_3(\text{g})$ es $-1135.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule el cambio de entalpía estándar en la reacción del boro con flúor. (f) Cuando el BCl_3 , también un gas a temperatura ambiente, entra en contacto con el agua, los dos reaccionan para formar ácido clorhídrico HCl y ácido bórico, H_3BO_3 , un ácido muy débil en agua. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para esta reacción.

SOLUCIÓN

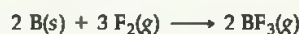
(a) Los dos isótopos del boro difieren en el número de neutrones en el núcleo. (Secciones 2.3 y 2.4) Cada uno de los isótopos contiene cinco protones, pero el ^{10}B contiene cinco neutrones, mientras que el ^{11}B contiene seis neutrones. Los dos isótopos del boro tienen configuraciones electrónicas idénticas, $1s^2 2s^2 2p^1$, porque cada uno tiene cinco electrones. (b) El diagrama de orbitales completo es



Los electrones de valencia son los que ocupan la capa más externa, los electrones $2s^2$ y $2p^1$. Los electrones $1s^2$ conforman los electrones centrales, lo cual representamos como $[\text{He}]$, cuando escribimos la configuración electrónica abreviada, $[\text{He}]2s^2 2p^1$.

(c) Los orbitales $1s$ y $2s$ son esféricos, pero difieren en tres aspectos principales: primero, el orbital $1s$ tiene menor energía que el orbital $2s$. Segundo, la distancia promedio entre los electrones $2s$ y el núcleo es mayor que la de los electrones $1s$, por lo que el orbital $1s$ es más pequeño que el $2s$. Tercero, el orbital $2s$ tiene un nodo, mientras que el orbital $1s$ no tiene nodos (Figura 6.19).

(d) La ecuación química balanceada es



(e) $\Delta H^\circ = 2(-1135.6) - [0 + 0] = -2271.2 \text{ kJ}$. La reacción es demasiado exotérmica.

(f) $\text{BCl}_3(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3(\text{ac}) + 3 \text{ H}^+(\text{ac}) + 3 \text{ Cl}^-(\text{ac})$. Observe que debido a que el H_3BO_3 es un ácido muy débil, su fórmula química se escribe de forma molecular, como explicamos en la sección 4.3.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 6.1 La estructura electrónica de un átomo describe las energías y el arreglo de los electrones alrededor del átomo. Mucho de lo que se conoce acerca de la estructura electrónica de los átomos se obtuvo mediante la observación de la interacción de la luz con la materia. La luz visible y otras formas de **radiación electromagnética** (también conocida como energía radiante) se mueven a través del vacío a la velocidad de la luz, $c = 3.00 \times 10^8$ m/s. La radiación electromagnética tiene tanto una componente eléctrica como una componente magnética que varía periódicamente de manera ondulatoria. La característica ondulatoria de la energía radiante le permite ser descrita como **longitud de onda**, λ , y **frecuencia**, ν , las cuales están interrelacionadas: $c = \lambda\nu$.

Sección 6.2 Planck propuso que la cantidad mínima de energía radiante que un objeto puede ganar o perder está relacionada con la frecuencia de la radiación: $E = h\nu$. A esta cantidad más pequeña se le llama **cuanto** de energía. A la constante h se le llama **constante de Planck**: $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J-s. En la teoría cuántica, la energía está cuantizada, lo que significa que sólo puede contener ciertos valores permitidos. Einstein utilizó la teoría cuántica para explicar el **efecto fotoeléctrico**, la emisión de electrones de la superficie de un metal mediante una luz. Propuso que la luz se comporta como si consistiera en paquetes de energía cuantizados llamados **fonones**. Cada fotón transporta energía, $E = h\nu$.

Sección 6.3 La dispersión de la radiación en sus longitudes de onda componentes produce un **espectro**. Si el espectro contiene todas las longitudes de onda, se le llama **espectro continuo**; si sólo contiene ciertas longitudes de onda específicas, al espectro se le conoce como **espectro de líneas**. La radiación emitida por átomos de hidrógeno excitados forman un espectro de líneas; las frecuencias observadas en el espectro siguen una sencilla relación matemática que involucra enteros pequeños.

Bohr propuso un modelo del átomo de hidrógeno que explica su espectro de líneas. En este modelo la energía del electrón en el átomo de hidrógeno depende del valor de un número n , llamado número cuántico. El valor de n debe ser un entero positivo (1, 2, 3, ...), y cada valor de n corresponde a una energía específica diferente, E_n . La energía del átomo se incrementa al incrementarse n . La menor cantidad de energía se logra cuando $n = 1$; a esto se le llama **estado basal** del átomo de hidrógeno. Los demás valores de n corresponden a **estados excitados** del átomo. Se emite luz cuando un electrón pasa de un estado de energía más alto a uno más bajo; la luz se debe absorber para excitar al electrón de un estado de energía más bajo a uno más alto. La frecuencia de luz que se emite o que se absorbe debe ser tal que $h\nu$ iguale la diferencia de energía entre dos estados permitidos del átomo.

Sección 6.4 De Broglie propuso que la materia, al igual que los electrones, debe exhibir propiedades ondulatorias. Esta hipótesis de las **ondas de materia** se demostró de manera experimental mediante la observación de la difracción

de los electrones. Un objeto tiene una longitud de onda característica que depende de su **momento**, mv : $\lambda = h/mv$. El descubrimiento de las propiedades ondulatorias del electrón dio origen al **principio de incertidumbre** de Heisenberg, el cual establece que existe un límite inherente en la precisión con la que se puede medir al mismo tiempo la posición y el momento de una partícula.

Sección 6.5 En el modelo de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno, el comportamiento del electrón se describe mediante funciones matemáticas llamadas **funciones de onda**, identificadas con la letra griega ψ . Cada función de onda permitida contiene una energía conocida con precisión, pero la ubicación del electrón no puede determinarse de manera exacta; en su lugar, la probabilidad de que se encuentre en un punto específico del espacio está dada por la **densidad de probabilidad**, ψ^2 . La distribución de **densidad electrónica** es un mapa de la probabilidad de encontrar al electrón en todos los puntos del espacio.

A las funciones de onda permitidas del átomo de hidrógeno se les llama **orbitales**. Un orbital se describe mediante una combinación de un entero y una letra, que corresponden a los valores de los tres números cuánticos para los orbitales. El número cuántico principal, n , se indica por los enteros 1, 2, 3, ... Este número cuántico se relaciona de manera más directa con el tamaño y la energía del orbital. El número cuántico azimutal (o de momento angular), l , se indica por las letras s, p, d, f , y así sucesivamente, y corresponden con los valores 0, 1, 2, 3, ... El número cuántico l define la forma del orbital. Para un valor dado de n , l puede contener valores enteros en el intervalo de 0 a $(n - 1)$. El número cuántico magnético, m_l , se relaciona con la orientación del orbital en el espacio. Para un valor dado de l , m_l puede contener valores enteros en un intervalo de $-l$ a l , incluido el 0. Se pueden emplear planos cartesianos para señalar las orientaciones de los orbitales. Por ejemplo, a los tres orbitales $3p$ se les designa $3p_x, 3p_y, 3p_z$, en donde los subíndices indican el eje a lo largo del cual el orbital está orientado.

Una **capa electrónica** es un conjunto de orbitales con el mismo valor de n , tal como $3s, 3p$ y $3d$. En el átomo de hidrógeno todos los orbitales de una capa electrónica tienen la misma energía. Una subcapa es el conjunto de uno o más orbitales con los mismos valores de n y l ; por ejemplo, $3s, 3p$ y $3d$ son cada una subcapas de la capa $n = 3$. Existe un orbital en una subcapa s , tres en una subcapa p , cinco en una subcapa d , y siete en una subcapa f .

Sección 6.6 Las representaciones de contorno son útiles para visualizar las características espaciales (formas) de los orbitales. Representados de esta manera, los orbitales s aparecen como esferas que aumentan de tamaño a medida que n aumenta. La **función probabilidad radial** nos indica la probabilidad de que el electrón se encuentre a una cierta distancia del núcleo. La función de onda para cada orbital p tiene dos lóbulos en lados opuestos del núcleo. Están orientados a lo largo de los ejes x, y y z . Cuatro de los orbitales d aparecen como formas con cuatro lóbulos alrededor del núcleo; el quinto, el orbital d_{z^2} está representado por dos lóbulos a lo largo del eje z y una "dona" en el plano xy . A las

regiones en las cuales la función de onda es cero se les llama **nodos**. No hay probabilidad alguna de que el electrón se encuentre en un nodo.

Sección 6.7 En átomos polielectrónicos, las subcapas diferentes de una misma capa electrónica tienen energías diferentes. Para un valor dado de n , la energía de las subcapas aumenta al incrementarse el valor de l : $ns < np < nd < nf$. Los orbitales dentro de la misma subcapa están **degenerados**, lo que significa que tienen la misma energía.

Los electrones tienen una propiedad intrínseca llamada **espín electrónico** que está cuantizado. El **número cuántico magnético de espín**, m_s , puede tener dos valores posibles, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, que pueden visualizarse como las dos direcciones en las que un electrón puede girar sobre un eje. El **principio de exclusión de Pauli** establece que dos electrones en el átomo no pueden tener los mismos valores para los cuatro números cuánticos n , l , m_l y m_s . Este principio establece un límite de dos respecto al número de electrones que puede ocupar cualquier orbital atómico. Estos dos electrones difieren en el valor de m_s .

Sección 6.8 y 6.9 La configuración electrónica de un átomo describe la manera en que se distribuyen los electrones en los orbitales del átomo. Por lo general, las configuraciones electrónicas en estado basal se obtienen al colocar los electrones en los orbitales atómicos de menor energía posible con la restricción de que cada orbital puede contener no más de dos electrones. Cuando los electrones ocupan una subcapa con más de un orbital degenerado (p , d , f) tal como la subcapa $2p$, la **regla de Hund** establece que la menor cantidad de energía se obtiene al incrementar al máximo el número de electrones con el mismo espín de electrón. Por ejemplo, en la configuración electrónica del estado basal del

carbono, los dos electrones $2p$ tienen el mismo espín y deben ocupar dos orbitales $2p$ diferentes.

Los elementos en cualquier grupo dado de la tabla periódica tienen el mismo tipo de arreglo electrónico en sus capas más externas. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los alógenos flúor y cloro son $[\text{He}]2s^22p^5$ y $[\text{Ne}]3s^23p^5$, respectivamente. Los electrones de las capas externas son aquellos que se encuentran afuera de los orbitales ocupados por el siguiente elemento de gas noble de menor nivel. Los electrones de las capas externas que tienen que ver con los enlaces químicos son los **electrones de valencia** de un átomo; para los elementos con número atómico igual a 30 o menos, todos los electrones de la capa externa son electrones de valencia. A los electrones que no son electrones de valencia se les llama **electrones internos**.

La tabla periódica está dividida en diferentes tipos de elementos, de acuerdo con sus configuraciones electrónicas. A los elementos cuya capa más externa es una subcapa s o una p se les conoce como **elementos representativos** (o de los **grupos principales**). Los metales alcalinos (Grupo 1A), los halógenos (Grupo 7A) y los gases nobles (Grupo 8A) son elementos representativos. A los elementos cuya subcapa d se está llenando se les llama **elementos de transición** (o **metales de transición**). A los elementos cuya subcapa $4f$ se está llenando se les llama **elementos lantánidos** (o **tierras raras**). Los **elementos actínidos** son aquellos cuya capa $5f$ se está llenando. Los elementos lantánidos y actínidos son conocidos en conjunto como los **metales del bloque f**. Estos elementos aparecen en dos filas de 14 elementos debajo de la parte principal de la tabla periódica. La estructura de la tabla periódica, resumida en la figura 6.30, nos permite escribir la configuración electrónica de un elemento a partir de su posición en la tabla periódica.

HABILIDADES CLAVE

- Calcular la longitud de onda de la radiación electromagnética dada su frecuencia o su frecuencia dada su longitud de onda.
- Ordenar los tipos de radiación comunes en el espectro electromagnético de acuerdo con sus longitudes de onda o energía.
- Comprender el concepto de fotones, y calcular sus energías dadas tanto su frecuencia como su longitud de onda.
- Explicar cómo se relaciona el espectro de líneas de los elementos con el concepto de estados de energía cuantizada de los electrones en los átomos.
- Familiarizarse con las propiedades ondulatorias de la materia.
- Comprender cómo el principio de incertidumbre limita la precisión con la que podemos especificar la posición y el momento de las partículas subatómicas como los electrones.
- Saber cómo los números cuánticos se relacionan con el número y el tipo de orbitales, y reconocer las diferentes formas de los orbitales.
- Interpretar la gráficas de la función de probabilidad radial para los orbitales.
- Dibujar un diagrama de niveles de energía para los orbitales en un átomo de muchos electrones (polielectrónico), y describir de qué manera los electrones ocupan los orbitales en estado basal de un átomo, mediante el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.
- Emplear la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas abreviadas y determinar el número de electrones desapareados en un átomo.

ECUACIONES CLAVE

- $c = \lambda \nu$ [6.1] la luz como una onda: c = velocidad de la luz (3.00×10^8 m/s), λ = longitud de onda en metros, ν = frecuencia en s^{-1}
- $E = h\nu$ [6.2] la luz como una partícula (fotón): E = energía del fotón en Joules, h = constante de Planck (6.626×10^{-34} J-s), ν = frecuencia en s^{-1} (misma frecuencia que la fórmula anterior)
- $\lambda = h/mv$ [6.8] la materia como una onda: λ = longitud de onda, h = constante de Planck, m = masa del objeto en kg, v = velocidad del objeto en m/s
- $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$ [6.9] el principio de incertidumbre de Heisenberg. La incertidumbre en la posición (Δx) y el momento ($\Delta(mv)$) de un objeto no puede ser igual a cero; el menor valor de su producto es $h/4\pi$

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 6.1 Considere la onda de agua que aparece a continuación. (a) ¿Cómo podría medir la velocidad de la onda? (b) ¿Cómo determinaría su longitud de onda? (c) Dada la velocidad y la longitud de onda de la onda, ¿cómo podría determinar la frecuencia de la onda? (d) Sugiera un experimento independiente para determinar la frecuencia de la onda. [Sección 6.1]

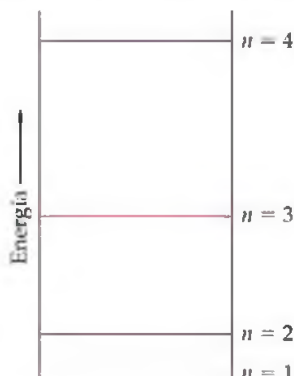


- 6.2 Una popular aparato de cocina produce radiación electromagnética con una frecuencia de 2450 MHz. De acuerdo con la figura 6.4 responda lo siguiente: (a) Estime la longitud de onda de la radiación. (b) ¿Será visible para el ojo humano la radiación producida por el aparato? (c) Si la radiación no es visible, ¿los fotones de esta radiación tendrán más o menos energía que los fotones de la luz visible? (d) ¿De qué aparato de cocina se trata? [Sección 6.1]
- 6.3 Como muestra la siguiente fotografía, cuando un quemador eléctrico se encuentra a su máxima potencia muestra un brillo naranja. (a) Al modificar el quemador a un nivel más bajo, el quemador sigue produciendo calor pero el brillo naranja desaparece. ¿Cómo se puede explicar este efecto mediante una de las observaciones fundamentales que dieron lugar al concepto de cuanto? (b) Suponga que la energía proporcionada al quemador se pudiera incrementar al siguiente nivel de la estufa. ¿Qué observaríamos en relación con la luz visible que emite el quemador? [Sección 6.2]

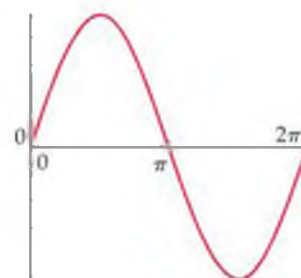
- 6.4 El fenómeno común del arco iris sucede debido a la difracción de la luz del sol a través de las gotas de lluvia. (a) ¿Aumenta o disminuye la longitud de onda conforme la examinamos desde la banda externa hasta la interna del arco iris? (b) ¿Aumenta o disminuye la frecuencia de la luz si la examinamos de adentro hacia fuera? (c) Suponga que en lugar de luz solar utilizamos la luz visible de un tubo de descarga de hidrógeno como fuente luz. ¿Cuál cree que será el aspecto del “arco iris del tubo de descarga de hidrógeno”? [Sección 6.3]



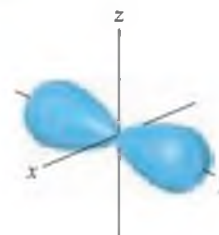
- 6.5** Un sistema mecánico cuántico tiene los niveles de energía que aparecen en el siguiente diagrama. Los niveles de energía están ordenados mediante un solo número cuántico n , el cual es un entero. (a) Según el diagrama, ¿cuáles números cuánticos están involucrados en la transición que requiere más energía? (b) ¿Cuáles números cuánticos están involucrados en la transición que requiere menos energía? (c) De acuerdo con el dibujo, ordene de manera ascendente por longitud de onda de la luz que se absorbe o se emite durante la transición: (i) $n = 1$ a $n = 2$; (ii) $n = 3$ a $n = 2$; (iii) $n = 2$ a $n = 4$; (iv) $n = 3$ a $n = 1$. [Sección 6.3]



- 6.6** Considere un sistema unidimensional ficticio con un electrón. La función de onda para el electrón, dibujada en la parte superior de la siguiente columna, es $\psi(x) = \sin x$ desde $x = 0$ hasta $x = 2\pi$. (a) Dibuje la densidad de probabilidad, $\psi^2(x)$, desde $x = 0$ hasta $x = 2\pi$. (b) ¿En qué valor o valores de x habrá una densidad de probabilidad mayor de encontrar un electrón? (c) ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón se encuentre en $x = \pi$? ¿Cuál es el punto en cuestión en la función de onda dada? [Sección 6.5]



- 6.7** A continuación aparece la representación de contorno de uno de los orbitales de la capa $n = 3$ de un átomo de hidrógeno. (a) ¿Cuál es el número cuántico l para este orbital? (b) ¿Cómo clasificamos este orbital? (c) ¿Cómo modificaría el diagrama para mostrar el orbital análogo para la capa $n = 4$? [Sección 6.6]



- 6.8** El dibujo que aparece a continuación muestra parte del diagrama de orbitales de un elemento. (a) Tal como está, el diagrama es *incorrecto*. ¿Por qué? (b) ¿Cómo corregiría el diagrama sin modificar el número de electrones? (c) ¿A cuál grupo dentro de la tabla periódica pertenece el elemento? [Sección 6.8]

11	1	1
----	---	---

EJERCICIOS

La naturaleza ondulatoria de la luz

- 6.9** ¿Cuáles son las unidades básicas del SI para (a) la longitud de onda de la luz, (b) la frecuencia de la luz, (c) la velocidad de la luz?
- 6.10** (a) ¿Cuál es la relación entre la longitud de onda y la frecuencia de la energía radiante? (b) El ozono de la atmósfera superior absorbe energía en el intervalo de 210-230 nm del espectro. ¿En cuál región del espectro electromagnético ocurre la radiación?
- 6.11** Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como falso o verdadero. Para aquellos que sean falsos, corrija el enunciado. (a) La luz visible es una forma de radiación electromagnética. (b) La frecuencia de la radiación se incrementa al aumentar la longitud de onda. (c) La luz ultravioleta tiene una longitud de onda más grande que la luz visible. (d) Los rayos X viajan más rápido que las microondas. (e) La radiación electromagnética y las ondas de sonido viajan a la misma velocidad.
- 6.12** Determine cuál de los siguientes enunciados es falso, y corrija. (a) La radiación electromagnética es incapaz de pasar a través del agua. (b) La radiación electromagnética viaja a través del vacío a una velocidad constante, sin importar la longitud de onda. (c) La luz infrarroja tiene frecuencias más altas que la luz visible. (d) El brillo de una

chimenea, la energía dentro de un horno de microondas, y el sonido de una sirena para niebla son todas formas de radiación electromagnética.

- 6.13** Organice los siguientes tipos de radiaciones electromagnéticas en orden ascendente de longitud de onda: infrarroja, luz verde, luz roja, ondas de radio, rayos X, luz ultravioleta.
- 6.14** Organice los siguientes tipos de radiación electromagnética en orden ascendente de longitud de onda: (a) los rayos gamma producidos por un núclido radiactivo empleado para producir imágenes médicas; (b) la radiación de una estación de radio de FM a 93.1 MHz en el cuadrante; (c) una señal de una estación de radio de AM a 680 kHz en el cuadrante; (d) la luz amarilla de las lámparas de vapor de sodio del alumbrado público; (e) la luz roja de un diodo emisor de luz, como en la pantalla de una calculadora.
- 6.15** (a) ¿Cuál es la frecuencia de la radiación que tiene una longitud de onda de $10 \mu\text{m}$, con respecto al tamaño de una bacteria? (b) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que tiene una frecuencia de $5.50 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$? (c) ¿Las radiaciones en los incisos (a) y (b) serían visibles al ojo humano? (d) ¿Cuál es la distancia que viaja la radiación electromagnética durante $50.0 \mu\text{s}$?

- 6.16 (a) ¿Cuál es la frecuencia de la radiación cuya longitud de onda es $10.0 \text{ \AA}$? (b) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que tiene una frecuencia de $7.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$? (c) ¿Las radiaciones de los incisos (a) y (b) serán detectadas mediante un detector de rayos X? (d) ¿Cuál es la distancia que viaja la radiación electromagnética durante 25.5 fs ?
- 6.17 Un láser de iones de argón emite luz a 532 nm . ¿Qué frecuencia tiene esta radiación? Utilice la figura 6.4 para predecir el color asociado con esta longitud de onda.
- 6.18 Es posible convertir energía radiante en energía eléctrica mediante el uso de celdas fotovoltaicas. Si asume una eficiencia de conversión igual, ¿cuál producirá mayor energía eléctrica por fotón la radiación infrarroja o la ultravioleta?

Energía cuantizada y fotones

- 6.19 Si la estatura humana fuera cuantizada en incrementos de un pie, ¿qué pasaría con la altura de un niño mientras crece?
- 6.20 El artículo de Einstein de 1905 sobre el efecto fotoeléctrico fue la primera aplicación importante de la hipótesis cuántica de Planck. Describa la hipótesis original de Planck, y explique cómo Einstein la utilizó en su teoría del efecto fotoeléctrico.
- 6.21 (a) Un apuntador de láser rojo emite una luz con una longitud de onda de 650 nm . ¿Cuál es la frecuencia de la luz? (b) ¿Cuál es la energía de 1 mol de estos fotones? (c) El apuntador láser emite luz debido a la excitación de los electrones en el material (mediante una batería) desde su estado basal hasta un estado de excitación más alto. Cuando los electrones regresan a su estado basal pierden el exceso de energía en la forma de 650 nm fotones. ¿Cuál la diferencia de la energía entre el estado basal y el estado excitado en el material láser?
- 6.22 Si suministra 120 voltios de electricidad a través de un pepinillo en conserva, éste emitirá humo y brillará con un color naranja-amarillo. La luz emitida se debe a la excitación de los iones sodio en la conserva; su regreso al estado basal da como resultado la emisión de luz (vea la figura 6.13b y el Ejercicio resuelto 6.3). (a) La longitud de onda de la luz emitida es de 589 nm . Calcule su frecuencia. (b) ¿Cuál es la energía de 0.10 mol de estos fotones? (c) Calcule la diferencia de energía entre los estados basal y excitado del ion sodio. (d) Si remoja el pepinillo en una disolución salina diferente por un largo tiempo, como el cloruro de estroncio, ¿seguirá conservando la misma emisión de luz de 589 nm ? ¿Explique su respuesta?
- 6.23 (a) Calcule y compare la energía de un fotón con una longitud de onda de $3.3 \text{ \mu m}$ con otro cuya longitud de onda es de 0.154 nm . (b) Utilice la figura 6.4 para identificar la región del espectro electromagnético al cual pertenece cada uno.
- 6.24 Una estación de radio en AM transmite a 1010 kHz , y su estación hermana en FM transmite a 98.3 MHz . Calcule y compare la energía de los fotones emitidos por estas dos estaciones de radio.
- 6.25 Debido a la exposición a la luz UV con una longitud de alrededor de 325 nm , ocurre cierto tipo de quemadura. (a) ¿Cuál es la energía de un fotón con esta longitud de onda? (b) ¿Cuál es la energía de un mol de estos fotones? (c) ¿Cuántos fotones hay en una haz de 1.00 mJ de esta radiación? (d) Estos fotones de UV pueden romper enlaces químicos en su piel y provocar quemaduras de sol (una forma de daño por radiación). Si la radiación de 325 nm proporciona la energía exacta para romper un enlace químico promedio en la piel, estime la energía promedio de estos enlaces en kJ/mol .
- 6.26 La energía radiante se puede utilizar para romper enlaces químicos. Se requiere un mínimo de energía de 941 kJ/mol para romper un enlace nitrógeno-nitrógeno en N_2 . ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación más grande que posee la energía necesaria para romper el enlace?, ¿qué tipo de radiación electromagnética es ésta?
- 6.27 Un diodo láser emite una longitud de onda de 987 nm . (a) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación? (b) Toda su energía de salida se absorbe mediante un detector que mide una energía total de 0.52 J en un periodo de 32 s . ¿Cuántos fotones por segundo emite el láser?
- 6.28 Un objeto estelar emite radiación a 3.55 mm . (a) ¿De qué tipo de espectro electromagnético es la radiación? (b) Si el detector captura 3.2×10^8 fotones por segundo en su longitud de onda, ¿cuál es la energía total de los fotones detectados en una hora?
- 6.29 El molibdeno metálico debe absorber radiación con una frecuencia mínima de $1.09 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ antes de que pueda emitir un electrón de su superficie mediante el efecto fotoeléctrico. (a) ¿Cuál es la energía mínima necesaria para emitir un electrón? (b) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que proporcionará un fotón con esta energía? (c) Si al molibdeno lo irradiamos con luz con una longitud de onda igual a 120 nm , ¿cuál es la energía cinética máxima posible de los electrones emitidos?
- 6.30 El sodio metálico requiere un fotón con una energía mínima de $4.41 \times 10^{-19} \text{ J}$ para emitir electrones. (a) ¿Cuál es la frecuencia mínima de luz necesaria para emitir electrones del sodio mediante el efecto fotoeléctrico? (b) ¿Cuál es la longitud de onda de esta luz? (c) Si se irradia al sodio con una luz de 439 nm , ¿cuál es la energía cinética máxima posible para los electrones emitidos? (d) ¿Cuál es el número máximo de electrones que se pueden emitir mediante una luz cuya energía total es igual a $1.00 \text{ \mu J}$?

Modelo de Bohr: ondas de materia

- 6.31 Explique cómo la existencia del espectro de líneas es consistente con la teoría de Bohr sobre las energías cuantizadas para el electrón en el átomo de hidrógeno.
- 6.32 (a) En términos de la teoría de Bohr respecto al átomo de hidrógeno, ¿cuál es el proceso que ocurre cuando los átomos de hidrógeno excitados emiten energía radiante de ciertas longitudes de onda, y solamente esas longitudes de onda? (b) Durante el movimiento del átomo de hidrógeno de su estado basal a su estado excitado, ¿se “expande” o se “contrae”?

- 6.33** Cuando ocurren las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno, ¿se absorbe o se emite energía? (a) de $n = 4$ a $n = 2$, (b) de un orbital de radio 2.12 Å a uno de radio 8.46 Å, (c) un electrón se adhiere al ion H^+ y termina en la capa $n = 3$?
- 6.34** Indique si se absorbe o se emite energía cuando ocurren las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno (a) de $n = 2$ a $n = 6$, (b) de una órbita de radio 4.76 Å a una de radio 0.529 Å, (c) del estado $n = 6$ a $n = 9$.
- 6.35** (a) Mediante el uso de la ecuación 6.5, calcule la energía de un electrón en el átomo de hidrógeno cuando $n = 2$ y cuando $n = 6$. Calcule la longitud de onda de la radiación liberada cuando el electrón se mueve de $n = 6$ a $n = 2$. ¿Está la línea en la región visible del espectro electromagnético? Si es así, ¿de qué color es? (b) Calcule las energías de un electrón en el átomo de hidrógeno para $n = 1$ y para $n = \infty$. De acuerdo con Bohr, ¿cuánta energía se requiere para mover un electrón completamente fuera del átomo (de $n = 1$ a $n = \infty$)? Escriba su respuesta en kJ/mol. (c) A la energía para el proceso $H + \text{energía} \rightarrow H^+ + e^-$ se le conoce como energía de ionización del hidrógeno. El valor de la energía de ionización del hidrógeno determinado experimentalmente es 1310 kJ/mol. ¿Cómo se compara esto con su cálculo?
- 6.36** Para cada uno de los siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno, calcule la energía, frecuencia y longitud de onda de la radiación asociada, y determine si la radiación se emite o se absorbe durante la transición: (a) de $n = 4$ a $n = 1$, (b) de $n = 5$ a $n = 2$, (c) de $n = 3$ a $n = 6$. ¿Alguna de estas transiciones absorbe o emite luz visible?
- 6.37** Todas las líneas de emisión visibles observadas por Balmer involucran a $n_f = 2$. (a) Explique por qué sólo se observaron en la región visible del espectro electromagnético las líneas con $n_f = 2$. (b) Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas en la serie de Balmer (aquellas para las que $n_i = 3, 4$ y 5) e identifique estas líneas en el espectro de emisión que aparece en la figura 6.13.
- 6.38** La serie de Lyman de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno son aquellas en las cuales $n_f = 1$. (a) Determine la región del espectro electromagnético en la que se pueden observar las líneas de la serie de Lyman. (b) Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas en la serie de Lyman (aquellas para las cuales $n_i = 2, 3$ y 4).
- 6.39** Una de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno tiene una longitud de onda de 93.8 nm. (a) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta emisión? (b) Determinó los valores inicial y final de n asociados con esta emisión.
- 6.40** El átomo de hidrógeno puede absorber luz con una longitud de onda de 2626 nm. (a) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta absorción? (b) Determine los valores inicial y final de n asociados con esta absorción.
- 6.41** Utilice la relación de De Broglie para determinar las longitudes de onda de los siguientes objetos: (a) una persona de 85 kg que esquía a 50 km/h, (b) una bala de 10.0 g disparada a 250 m/s, (c) un átomo de litio que se mueve a 2.5×10^5 m/s, (d) una molécula de ozono (O_3) en la atmósfera superior que se mueve a 550 m/s.
- 6.42** Entre las partículas subatómicas elementales en física se encuentra el muón, el cual decae a los pocos nanosegundos después de su formación. El muón tiene una masa en reposo 206.8 veces la de un electrón. Calcule la longitud de onda de De Broglie asociada con un muón que viaja a una velocidad de 8.85×10^5 cm/s.
- 6.43** La difracción de un neutrón es una técnica importante para determinar la estructura de las moléculas. Calcule la velocidad necesaria de un neutrón para lograr una longitud de onda de 0.955 Å (consulte el valor de la masa de un neutrón en el interior de la portada del libro).
- 6.44** El microscopio electrónico se utiliza con mucha frecuencia para obtener imágenes altamente magnificadas de materiales biológicos y de otros tipos. Cuando un electrón se acelera a través de un campo de potencia especial, logra una velocidad de 9.38×10^6 m/s. ¿Cuál es la longitud de onda característica de este electrón?, ¿se puede comparar la longitud de onda con el tamaño de los átomos?
- 6.45** Mediante el uso del principio de incertidumbre de Heisenberg, calcule la incertidumbre de la posición de (a) un mosquito de 1.50 mg que se mueve a una velocidad de 1.40 m/s si la velocidad oscila en un intervalo de ± 0.01 m/s; (b) un protón que se mueve a una velocidad de $(5.00 \pm 0.01) \times 10^4$ m/s (la masa de un protón aparece en la tabla de constantes fundamentales en el interior de la portada del libro).
- 6.46** Calcule la incertidumbre en la posición de (a) un electrón que se mueve a una velocidad de $(3.00 \pm 0.01) \times 10^5$ m/s, (b) un neutrón que se mueve a la misma velocidad (las masas de un electrón y un neutrón aparecen en la tabla de constantes fundamentales en el interior de la portada del libro). (c) ¿Cuáles son las implicaciones de estos cálculos para nuestro modelo del átomo?

Mecánica cuántica y orbitales atómicos

- 6.47** (a) ¿Por qué el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno no cumple el principio de incertidumbre? (b) ¿De qué manera la descripción del electrón utilizando una función de onda es consistente con la hipótesis de De Broglie? (c) ¿Qué significa el término *densidad de probabilidad*? Dada la función de onda, ¿cómo podemos encontrar la densidad de probabilidad de un punto determinado en el espacio?
- 6.48** (a) De acuerdo con el modelo de Bohr, cuando un electrón está en el estado basal de un átomo de hidrógeno da vuelta alrededor del núcleo con un radio específico de 0.53 Å. En la descripción del átomo de hidrógeno según la mecánica cuántica, la distancia más probable del electrón al núcleo es de 0.53 Å. ¿Por qué son diferentes estos dos enunciados? (b) ¿Por qué es tan diferente utilizar la ecuación de onda de Schrödinger a la descripción que se obtiene de la física clásica para describir la ubicación de una partícula? (c) En la descripción un electrón según la mecánica cuántica, ¿cuál es el significado físico del cuadrado de la función de onda, ψ^2 ?

- 6.49** (a) Para $n = 4$, ¿cuáles son los valores posibles de l ? (b) Para $l = 2$, ¿cuáles son los valores posibles de m_l ? (c) Si m_l es igual a 2, ¿cuáles son los valores posibles de l ?
- 6.50** ¿Cuántos valores posibles existen para l y m_l cuando (a) $n = 3$; (b) $n = 5$?
- 6.51** Escriba los valores numéricos de n y l que corresponden a cada una de las siguientes designaciones de orbitales: (a) $3p$, (b) $2s$, (c) $4f$, (d) $5d$.
- 6.52** Escriba el valor de n , l y m_l para (a) cada orbital en la subcapa $2p$, (b) cada orbital en la subcapa $5d$.
- 6.53** ¿Cuál de los siguientes casos representa una combinación imposible de n y l : (a) $1p$, (b) $4s$, (c) $5f$, (d) $2d$?
- 6.54** Para la tabla que aparece a continuación, escriba qué orbital corresponde al número cuántico. No se preocupe por los subíndices x , y , z . Si no están permitidos los números cuánticos, escriba "no permitido".

n	l	m_l	Orbital
2	1	-1	$2p$ (ejemplo)
1	0	0	
3	-3	2	
3	2	-2	
2	0	-1	
0	0	0	
4	2	1	
5	3	0	

- 6.55** Dibuje la forma y orientación de los siguientes tipos de orbitales: (a) s , (b) p_z , (c) d_{xy} .
- 6.56** Dibuje la forma y orientación de los siguientes tipos de orbitales: (a) p_x , (b) d_{z^2} , (c) $d_{x^2-y^2}$.
- 6.57** (a) ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre los orbitales $1s$ y $2s$ para el átomo de hidrógeno? (b) ¿En qué sentido el orbital $2p$ tiene carácter "direccional"? Compare las características "direccionales" de los orbitales p_x y $d_{x^2-y^2}$ (es decir, ¿en qué dirección o región del espacio se concentra la densidad electrónica?). (c) ¿Qué puede decir respecto a la distancia promedio desde el núcleo de un electrón en un orbital $2s$ al compararlo con el orbital $3s$? (d) Para el átomo de hidrógeno, haga una lista de los siguientes orbitales en orden creciente de energía (es decir, primero los más estables): $4f$, $6s$, $3d$, $1s$, $2p$.
- 6.58** (a) Con respecto a la figura 6.19, ¿cuál es la relación entre el número de nodos en un orbital s y el valor del número cuántico principal? (b) Identifique el número de nodos; es decir, identifique los lugares en donde la densidad electrónica es cero, en el orbital $2p_x$, en el orbital $3s$. (c) ¿Qué información se obtiene de las funciones radiales de probabilidad de la figura 6.19? (d) Para el átomo de hidrógeno haga una lista de los siguientes orbitales en orden ascendente de energía: $3s$, $2s$, $2p$, $5s$, $4d$.

Átomos polielectrónicos y configuraciones electrónicas

- 6.59** Para un valor dado del número cuántico principal, n , ¿cómo varía la energía de las subcapas s , p , d y f para (a) el hidrógeno, (b) un átomo polielectrónico?
- 6.60** (a) La distancia promedio desde el núcleo de un electrón en $3s$ en un átomo de cloro es más pequeña que aquella para un electrón en $3p$. Según este hecho, ¿cuál es el orbital con más energía? (b) ¿Se requerirá más o menos energía para remover un electrón en $3s$ en el átomo de cloro, en comparación con el electrón en $2p$? Explique su respuesta.
- 6.61** (a) ¿Qué evidencia experimental existe para comprobar que el electrón tiene un "espín"? (b) Dibuje un diagrama de niveles de energía que muestre la posiciones energéticas posibles de un orbital $1s$ y un orbital $2s$. Coloque dos electrones en el orbital $1s$. (c) Dibuje una flecha que muestre la excitación de un electrón desde el orbital $1s$ al orbital $2s$.
- 6.62** (a) Enuncie el principio de exclusión de Pauli en sus propias palabras. (b) El principio de exclusión de Pauli es, de manera importante, la clave para comprender la tabla periódica. Explique por qué.
- 6.63** ¿Cuál es el número máximo de electrones que pueden ocupar cada una de las siguientes subcapas: (a) $3p$, (b) $5d$, (c) $2s$, (d) $4f$?
- 6.64** ¿Cuál es el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos: (a) $n = 2$, $m_l = -\frac{1}{2}$, (b) $n = 5$, $l = 3$; (c) $n = 4$, $l = 3$, $m_l = -3$; (d) $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 1$?
- 6.65** (a) ¿Qué son los "electrones de valencia"? (b) ¿Qué son los "electrones internos"? (c) ¿Qué representa cada cuadro en el diagrama de orbitales? (d) ¿Qué cantidad representa la dirección (hacia arriba o hacia abajo) de las medias flechas en el diagrama de orbitales?
- 6.66** Para cada elemento, cuente el número de electrones de valencia, electrones internos y electrones desapareados en el estado basal: (a) carbono, (b) fósforo, (c) neón.
- 6.67** Escriba las configuraciones electrónicas abreviadas para los siguientes átomos utilizando las abreviaturas apropiadas para gases nobles: (a) Cs, (b) Ni, (c) Se, (d) Cd, (e) U, (f) Pb.
- 6.68** Escriba las configuraciones electrónicas abreviadas para los siguientes átomos, e indique cuantos electrones desapareados contiene cada uno: (a) Ga, (b) Ca, (c) V, (d) I, (e) Y, (f) Pt, (g) Lu.
- 6.69** Los iones también tienen configuración electrónica (Sección 7.4). Los cationes contienen menos electrones de valencia, y los aniones tienen más electrones de valencia, respectivamente, que sus átomos neutros de los que se originan. Por ejemplo, el ion cloruro, Cl^- , tiene la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, para un total de 18 electrones, comparado con 17 para el cloro neutro, el elemento. El Na tiene la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, pero el ion Na^+ tiene la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6$. Escriba las configuraciones electrónicas para (a) F^- , (b) I^- , (c) O^{2-} , (d) K^+ , (e) Mg^{2+} , (f) Al^{3+} .

6.70 En los metales de transición (el bloque *d*), la configuración electrónica de los cationes es diferente a la que usted pudiera esperar. En lugar de perder primero los electrones *d* se pierden los electrones *s*. Por ejemplo, la configuración electrónica del hierro, Fe, es $[\text{Ar}]4s^23d^6$; pero la configuración electrónica del ion Fe^{2+} es $[\text{Ar}]3d^6$; los electrones *4s* se eliminan para formar el catión. Escriba la configuración electrónica de (a) Zn^{2+} , (b) Pt^{2+} , (c) Cr^{3+} , (d) Ti^{4+} .

6.71 Identifique el elemento específico que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas: (a) $1s^22s^2$, (b) $1s^22s^22p^4$, (c) $[\text{Ar}]4s^13d^5$, (d) $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$, (e) $1s^1$.

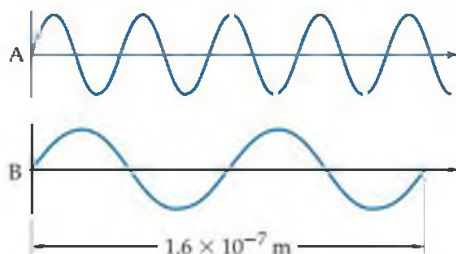
6.72 Identifique el grupo de elementos que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas generales: (a) [gas noble] ns^2np^5 , (b) [gas noble] $ns^2(n-1)d^2$, (c) [gas noble] $ns^2(n-1)d^{10}np^1$, (d) [gas noble] $ns^2(n-2)f^6$.

6.73 ¿Qué está incorrecto en las siguientes configuraciones electrónicas de los átomos en sus estados basales? (a) $1s^22s^23s^1$, (b) $[\text{Ne}]3s^22p^3$, (c) $[\text{Ne}]3s^23d^5$.

6.74 Las siguientes configuraciones electrónicas representan estados excitados. Identifique el elemento, y escriba su configuración electrónica abreviada en su estado basal. (a) $1s^22s^23p^24p^1$, (b) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^14p^45s^1$, (c) $[\text{Kr}]4d^65s^25p^1$.

EJERCICIOS ADICIONALES

6.75 Considere las dos ondas que aparecen a continuación, las cuales representan a dos radiaciones electromagnéticas: (a) ¿Cuál es la longitud de onda de la onda A y de la onda B? (b) ¿Cuál es la frecuencia de la onda A y de la onda B? (c) Identifique las regiones del espectro electromagnético a las cuales pertenecen A y B.



6.76 Al quemarse, ciertos elementos emiten luz a una longitud de onda específica. A través de los años, los químicos utilizaron las longitudes de onda de dichas emisiones para determinar si algunos elementos específicos estaban o no presentes en una muestra. Algunas longitudes de onda características de algunos elementos son

Ag	328.1 nm	Fe	372.0 nm
Au	267.6 nm	K	404.7 nm
Ba	455.4 nm	Mg	285.2 nm
Ca	422.7 nm	Na	589.6 nm
Cu	324.8 nm	Ni	341.5 nm

(a) Determine qué elementos emiten radiación en la parte visible del espectro. (b) ¿Qué elemento emite los fotones con mayor energía?, ¿con menor energía? (c) Al arder, una muestra de una sustancia desconocida emite una luz con una frecuencia de $6.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuál de los elementos anteriores podría encontrarse en la muestra?

6.77 En junio de 2004, el módulo espacial Cassini-Huygens comenzó a orbitar Saturno y transmitir imágenes a la Tierra. La distancia más cercana entre Saturno y la Tierra es de 746 miles de millones. ¿Cuál es el tiempo mínimo que toma a las señales transmitidas viajar desde el módulo espacial hasta la Tierra?

6.78 Los rayos del sol que provocan el bronceado y las quemaduras solares se encuentran en la porción ultravioleta del espectro electromagnético. Estos rayos están clasificados por longitud de onda. La llamada radiación UV-A tiene longitudes de onda que van de 320 a 380 nm, mientras que la radiación UV-B tiene longitudes de onda que van de los 290 a 320 nm. (a) Calcule la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 320 nm. (b) Calcule la energía

de una mol de 320 nm fotones. (c) Cuáles tienen mayor energía, los fotones de radiación UV-A o los fotones de radiación UV-B? (d) La radiación UV-B del sol es considerada una mayor causa en las quemaduras de sol en los humanos que la radiación UV-A. ¿Es consistente esta observación con su respuesta del inciso c)?

6.79 El watt es la unidad de potencia derivada del SI, la medida de la energía por unidad de tiempo: $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$. Un láser semiconductor en un reproductor de CD tiene una longitud de onda de salida de 780 nm y un nivel de potencia de 0.10 mW. ¿Cuántos fotones inciden en la superficie del CD durante la reproducción de un CD de 69 minutos de duración?

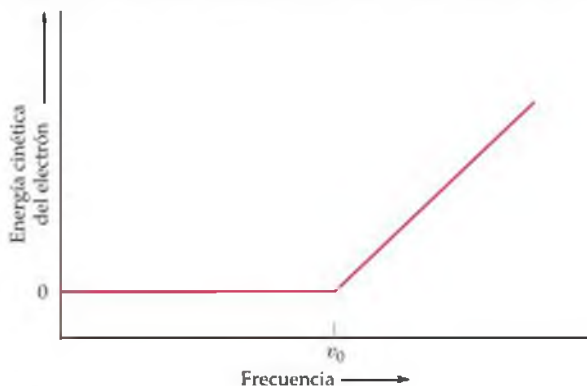
6.80 La rueda de colores (Figura 24.24) es una buena manera de relacionar qué colores de luz se absorben mediante una muestra y la apariencia visible de la muestra. Si todos los colores visibles se absorben mediante una muestra, la muestra aparece en negro. Si la muestra no absorbe colores, ésta aparece en blanco. Si la muestra absorbe el rojo, entonces lo que vemos es verde; tales colores complementarios están alrededor de la rueda uno junto al otro. Las zanahorias parecen naranjas debido a que contienen un compuesto llamado caroteno. De acuerdo con la rueda de colores, ¿cuál es el intervalo de longitudes de onda posible para la luz que absorbe el caroteno?

6.81 Una fotocelda, tal como la que aparece en la figura 6.8(b), es un dispositivo utilizado para medir la intensidad de la luz. En cierto experimento, cuando una luz con longitud de onda 630 nm se dirige hacia la fotocelda, los electrones se emiten a una velocidad de $2.6 \times 10^{-12} \text{ Coulombs/s}$. Asuma que cada fotón que incide sobre la fotocelda emite un electrón. ¿Cuántos fotones por segundo inciden en la fotocelda?, ¿cuánta energía por segundo absorbe la fotocelda?

6.82 La sustancia sensible a la luz en la película fotográfica en blanco y negro es AgBr . Los fotones proporcionan la energía necesaria para transferir un electrón de Br^- a Ag^+ para producir Ag y Br elementales y por lo tanto oscurecen la película. (a) Si se requiere una energía mínima de $2.00 \times 10^5 \text{ J/mol}$ para este proceso, ¿cuál es la energía mínima necesaria para cada fotón? (b) Calcule la longitud de onda de la luz necesaria para proporcionar fotones de esta energía. (c) Explique por qué la película se puede manipular en un cuarto oscuro bajo una luz roja.

6.83 En un experimento para estudiar el efecto fotoeléctrico, una científica mide la energía cinética de los electrones emitidos como una función de la frecuencia de la radiación que incide sobre una superficie metálica. Ella obtiene la siguiente gráfica: el punto marcado como " ν_0 " corresponde a la luz

con una longitud de onda de 680 nm. (a) ¿Cuál es el valor de ν_0 en s^{-1} ? (b) ¿Cuál es el valor de la función de trabajo del metal en unidades de kJ/mol de los electrones emitidos? (c) ¿Qué sucede cuando el metal es irradiado con una luz con frecuencia menor que ν_0 ? (d) Observe que cuando la frecuencia de la luz es mayor a ν_0 , la gráfica muestra una línea recta con una pendiente diferente de cero. ¿Por qué es este el caso? (e) ¿Podría determinar la pendiente del segmento de línea explicado en el inciso (d)? Explique su respuesta.



- 6.84** A la serie de líneas de emisión del átomo de hidrógeno para el cual $n_f = 3$ se le conoce como serie de Paschen. (a) Determine la región del espectro electromagnético en la cual se observan las líneas de esta serie. (b) Calcule las longitudes de onda de las primeras tres líneas en la serie de Paschen, aquellas con $n_i = 4, 5$ y 6.
- 6.85** Cuando examinamos el espectro de luz del Sol en alta resolución en un experimento similar al que aparece en la figura 6.11, las líneas oscuras son evidentes. A estas líneas se les conoce como líneas de Fraunhofer, en honor al científico que las estudió ampliamente en los primeros años del siglo XIX. Se han identificado alrededor de 25,000 líneas en el espectro solar, que van de 2950 a 10,000 Å. Las líneas de Fraunhofer son atribuidas a la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz "blanca" del Sol mediante elementos gaseosos en la atmósfera solar. (a) Describa el proceso que provoca la absorción de longitudes de onda de luz específicas del espectro solar. (b) Si un científico deseara saber qué líneas de Fraunhofer pertenecen a un elemento dado, digamos, el neón, ¿qué experimentos podría llevar a cabo aquí en la Tierra para proporcionar información?
- [6.86]** El modelo de Bohr se puede utilizar para iones como los del hidrógeno que sólo tienen un electrón, tal como el He^+ y el Li^{2+} . (a) ¿Por qué el modelo de Bohr es aplicable a los iones de He^+ pero no a los átomos neutros de He. (b) Las energías en estado basal del H, He^+ y Li^{2+} aparecen tabuladas a continuación:

Átomo o ion	H	He^+	Li^{2+}
Energía en estado basal	$-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$	$-8.72 \times 10^{-18} \text{ J}$	$-1.96 \times 10^{-17} \text{ J}$

Revise estos números y proponga una relación entre la energía en estado basal de los sistemas como los del hidrógeno y la carga nuclear, Z . (c) Utilice la relación que obtuvo en el inciso (b) para predecir la energía en estado basal del ion C^{5+} .

- 6.87** Bajo condiciones apropiadas, el molibdeno emite rayos X con una longitud de onda característica de 0.711 Å. Estos rayos X se utilizan en experimentos de difracción para determinar las estructuras de las moléculas. (a) ¿Por qué son

los rayos X, y no la luz visible, convenientes para determinar la estructura en el nivel atómico? (b) ¿Qué tan rápido tendría que moverse un electrón para que tenga la misma longitud de onda de estos rayos X?

- [6.88]** Un electrón se acelera a través de un potencial eléctrico hasta lograr una energía cinética de 18.6 keV. ¿Cuál es su longitud de onda característica? [Sugerencia: recuerde que la energía cinética de un objeto en movimiento es $E = \frac{1}{2}mv^2$, donde m es la masa del objeto y v es la velocidad del objeto].
- 6.89** En la serie de televisión *Viaje a las estrellas*, el rayo teletransportador es un dispositivo que se utiliza para "teletransportar" gente desde la nave *Enterprise* hacia otro lugar, como la superficie de un planeta. Los escritores del programa colocaron un "compensador de Heisenberg" dentro del mecanismo del rayo teletransportador. Explique por qué dicho compensador sería necesario para evitar el principio de incertidumbre de Heisenberg.
- 6.90** ¿Cuál de los números cuánticos es el que domina: (a) la forma de un orbital, (b) la energía en un orbital, (c) las propiedades de espín del electrón, (d) la orientación espacial del orbital?
- [6.91]** Considere la explicación de las funciones de probabilidad radial en el recuadro "Un panorama detallado" de la sección 6.6. (a) ¿Cuál es la diferencia entre la densidad de probabilidad como función de r y la función de probabilidad radial como función de r ? (b) ¿Cuál es la importancia del término $4\pi r^2$ en las funciones de probabilidad radial para los orbitales s ? (c) De acuerdo con las figuras 6.19 y 6.22 elabore los diagramas con la forma que cree que tendrían la densidad de probabilidad como función de r y la función de probabilidad radial para el orbital $4s$ del átomo de hidrógeno.
- 6.92** Los "números mágicos" de la tabla periódica son los números atómicos de los elementos con alta estabilidad (los gases nobles): 2, 10, 18, 36, 54 y 86. En términos de los valores de los orbitales permitidos y de los números cuánticos de espín, explique por qué estos arreglos electrónicos corresponden a la estabilidad especial.
- [6.93]** En el caso de orbitales simétricos no esféricos, las representaciones del contorno (como en la figura 6.23 y 6.24) sugieren en dónde existen planos nodales (es decir, en dónde la densidad electrónica es igual a cero). Por ejemplo, el orbital p_x tiene un nodo cada vez que $x = 0$. Esta ecuación se satisface en todos los puntos en el plano y_z , de manera que a este plano se le llama plano nodal del orbital p_x . (a) Determine el plano nodal del orbital p_z . (b) ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital d_{xy} ? (c) ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital $d_{x^2-y^2}$?
- [6.94]** Como se puede observar en la figura 6.26, el espín de un electrón genera un campo magnético, en donde los electrones espín hacia arriba y espín hacia abajo tienen campos magnéticos opuestos. En la ausencia de un campo magnético, los electrones espín hacia arriba y espín hacia abajo tienen la misma energía. (a) ¿Por qué piensa que el uso de un imán fue importante en el descubrimiento del espín del electrón (vea el recuadro "Un panorama detallado" de la sección 6.7). (b) Imagine que los dos espines de los electrones de la figura 6.26 se colocan entre los polos de un imán en forma de herradura, con el polo norte del imán en la parte superior de la figura. De acuerdo con lo que sabe acerca de los imanes, ¿cuál tendría la menor energía, el electrón de la derecha o el electrón de la izquierda? (c) Un fenómeno llamado *resonancia de espín electrónico* (ESR, por sus siglas en inglés) está íntimamente relacionado con la resonancia magnética nuclear. En la ESR, un compuesto con un electrón desapareado se coloca

en un campo magnético, el cual provoca que el electrón despareado tenga dos estados de energía diferentes análogos a la figura 6.28. La ESR utiliza radiación mediante microondas para excitar al electrón despareado de un estado al otro. De acuerdo con la lectura del recuadro “La química y la vida” de la sección 6.8, ¿para un experimento acerca de la ESR, será necesaria mayor o menor energía en los fotones con respecto a un experimento de NMR?

- [6.95] El recuadro “La química y la vida” de la sección 6.8 describe las técnicas llamadas NRM y MRI. (a) Por lo general, los instrumentos para obtener los datos de MRI se etiquetan con una frecuencia, como 600 MHz. ¿Por qué supone usted que esta etiqueta es relevante para el experimento? (b) ¿Cuál es el valor de ΔE en la figura 6.28 que correspondería a la absorción de un fotón de radiación con frecuencia

de 450 MHz? En general, mientras más fuerte es el campo magnético, mayor es la información que obtenemos de una NMR o MRI. ¿Por qué supone que éste es el caso?

- 6.96 Suponga que el número cuántico de espín, m_s , pudiera tener tres valores permitidos, y no dos. ¿Cómo afectaría esto al número de elementos en la primeras cuatro filas de la tabla periódica?
- 6.97 Mediante el uso de una tabla periódica como guía, escriba la configuración electrónica abreviada para los siguientes átomos: (a) Se, (b) Rh, (c) Si, (d) Hg, (e) Hf.
- 6.98 Los científicos han especulado que el elemento 126 pudiera tener una estabilidad moderada, lo que le permitiría su síntesis y caracterización. Prediga cuál podría ser la configuración electrónica abreviada para este elemento.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 6.99 Los hornos de microondas utilizan la radiación de microondas para calentar los alimentos. La energía de las microondas la absorben las moléculas de agua de los alimentos, y después se transfiere a los demás componentes de los alimentos. (a) Suponga que la radiación por microondas tienen una longitud de onda de 11.2 cm. ¿Cuántos fotones son necesarios para calentar 200 mL de café de 23 a 60 °C? (b) Suponga que la potencia de las microondas es de 900 W (1 Watt = 1 Joule/s). ¿Por cuánto tiempo tendría que calentar el café para el inciso (a)?

- 6.100 La capa de ozono (O_3) estratosférica ayuda a protegernos de la dañina radiación ultravioleta. Esto lo hace al absorber la luz ultravioleta y al separarse en moléculas de O_2 y un átomo de oxígeno, un proceso llamado fotodisociación.



Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de entalpía para esta reacción. ¿Cuál es la longitud de onda máxima que puede tener un fotón si es para poseer energía suficiente para provocar una disociación?, ¿en qué región del espectro se encuentra esta longitud de onda?

- 6.101 El descubrimiento del hafnio, el elemento número 72, produjo un polémico episodio en la historia de la química. G. Urbain, un químico francés, declaró en 1911 haber aislado el elemento 72 a partir de una muestra de compuestos de tierras raras (elementos 58-71). Sin embargo, Niels Bohr creía que era más probable encontrar el hafnio mediante circonio, que a través de tierras raras. Mientras trabajaban en el laboratorio de Bohr en Copenhague, D. Coster y G. von Hevesy, demostraron en 1922 que el elemento 72 estaba presente en una muestra de circonio de Noruega, una mena de circonio (el nombre hafnio proviene del nombre en latín de Copenhague, *hafnia*). (a) ¿Cómo utilizaría los argumentos de la configuración electrónica para justificar la predicción de Bohr? (b) El circonio, vecino del hafnio en el grupo 4B, se puede producir como un metal mediante la reducción del $ZrCl_4$ sólido con sodio metálico fundido. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. ¿Será una reacción por oxidación-reducción? Si es así, ¿qué se reduce y qué se oxida? (c) El dióxido de circonio, ZrO_2 , reacciona con gas cloro en presencia de carbono. Los productos de la reacción son $ZrCl_4$ y dos gases, CO_2 y CO , a una razón 1:2. Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. Comience con una muestra de 55.4 g de ZrO_2 , calcule la masa de $ZrCl_4$ que se forma, asuma que el ZrO_2 es el reactivo limitante, y asuma un rendimiento de 100%. (d) Utilizando sus configuraciones electrónicas, explique el hecho de que el Zr y el Hf forman cloruros MCl_4 y óxidos MO_2 .

- 6.102 (a) Explique la formación de las siguientes series de óxidos en términos de las configuraciones electrónicas de los elementos y la explicación de los compuestos iónicos de la sección 2.7: K_2O , CaO , Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 . (b) Identifique el nombre de estos óxidos. (c) Considere los óxidos metálicos cuyas entalpías de formación (en kJ mol^{-1}) aparecen a continuación.

Óxido	$K_2O(s)$	$CaO(s)$	$TiO_2(s)$	$V_2O_5(s)$
ΔH_f°	-363.2	-635.1	-938.7	-1550.6

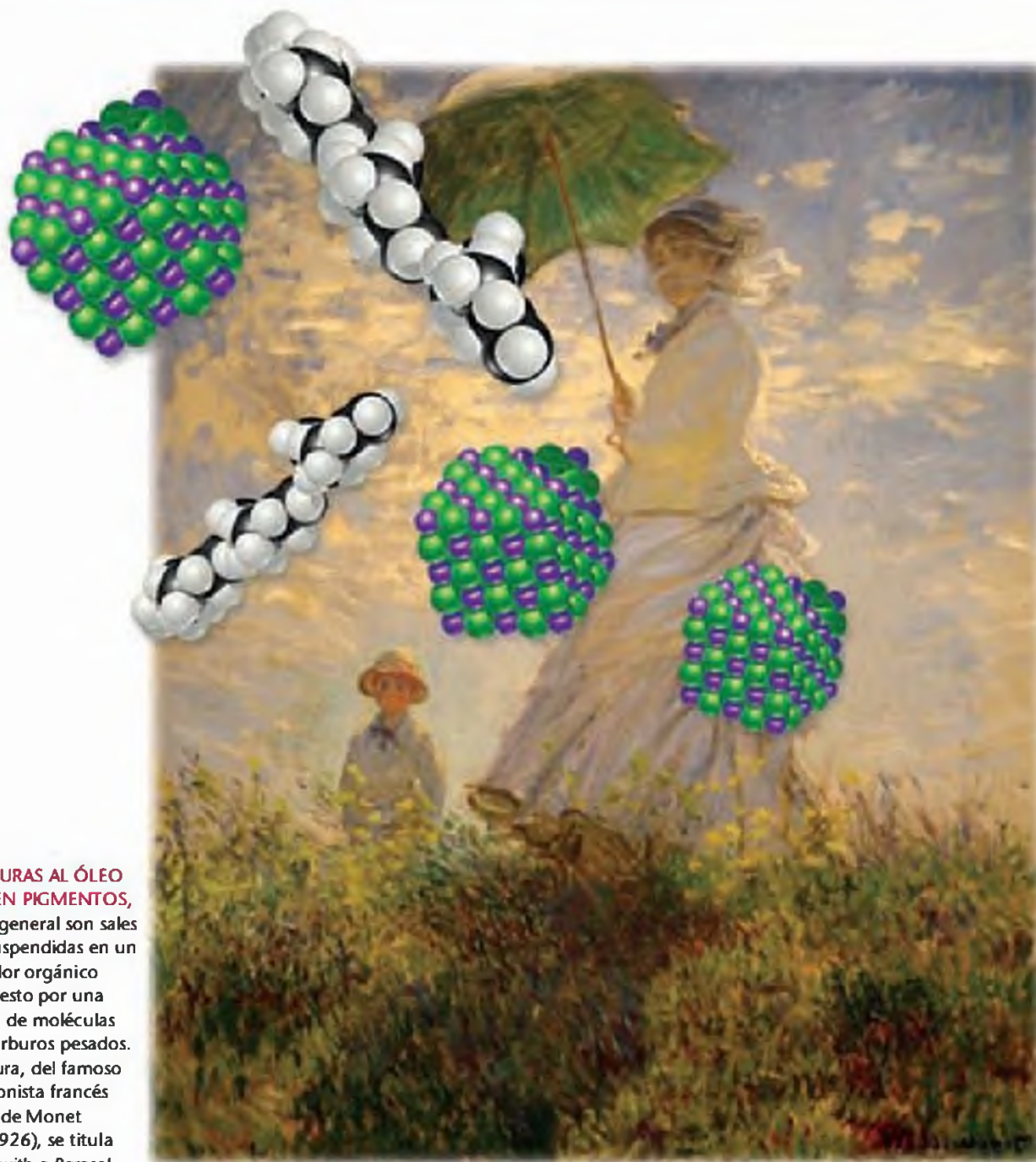
Calcule los cambios de entalpía en la siguiente reacción general para cada caso:



Tendrá que escribir una ecuación balanceada para cada caso, y luego calcular ΔH° . (d) Según los datos dados, estime un valor de ΔH_f° para $Sc_2O_3(s)$.

- 6.103 Los primeros 25 años del siglo xx fueron trascendentales para que los científicos cambiaran rápidamente la manera en cómo entendían la naturaleza de la materia. (a) ¿De qué forma los experimentos de Rutherford sobre la dispersión de partículas α con una laminilla de oro facilitaron el camino para la teoría del átomo de hidrógeno de Bohr? (b) ¿De qué manera la hipótesis de De Broglie, como se aplica en los electrones, es consistente con la conclusión de J. J. Thomson de que el electrón tiene masa? ¿En qué sentido es consistente con las propuestas anteriores al trabajo de Thomson, de que los rayos catódicos son un fenómeno ondulatorio?
- [6.104] Los dos isótopos más comunes del uranio son ^{238}U y ^{235}U . (a) Compare el número de protones, el número de electrones, y el número de neutrones en átomos de estos dos isótopos. (b) Utilizando la tabla periódica que aparece en el interior de la portada del libro, escriba la configuración electrónica para el átomo de U. (c) Compare su respuesta al inciso (b) con la configuración electrónica dada en la figura 6.31. ¿Cómo puede explicar las diferencias entre estas dos configuraciones electrónicas? (d) El ^{238}U experimenta un decaimiento radiactivo a ^{234}Th . ¿Cuántos protones, electrones y neutrones gana o pierde el átomo de ^{238}U durante este proceso? (e) Revise la configuración electrónica del Th en la figura 6.31. ¿Le sorprende lo que encontró? Explique su respuesta.

- 6.105 Imagine que la luz solar cae sobre tres áreas de forma cuadrada. Una es de una material inerte de color negro. La segunda es una superficie de celda fotovoltaica, la cual convierte la energía radiante en electricidad. La tercera es una hoja de árbol verde. Dibuje diagramas que muestren la conversión de energía en cada caso, utilizando la figura 5.9 como modelo. ¿Cómo se relacionan estos tres ejemplos con el concepto de las fuentes de energía sostenibles?

PROPIEDADES PERIÓDICAS
DE LOS ELEMENTOS

**LAS PINTURAS AL ÓLEO
CONTIENEN PIGMENTOS,**
que por lo general son sales
de color, suspendidas en un
portador orgánico
compuesto por una
variedad de moléculas
de hidrocarburos pesados.
Esta pintura, del famoso
impresionista francés
Claude Monet
(1840-1926), se titula
Woman with a Parasol.

A CONTINUACIÓN...

- | | |
|--|---|
| <p>7.1 Desarrollo de la tabla periódica
Comenzaremos con una breve historia sobre la tabla periódica.</p> <p>7.2 Carga nuclear efectiva
Exploraremos las diversas propiedades de los átomos que dependen tanto de la atracción neta de los electrones externos hacia el núcleo, como de la distancia promedio entre dichos electrones y el núcleo. La carga positiva neta del núcleo que experimentan los electrones externos se conoce como <i>carga nuclear efectiva</i>.</p> <p>7.3 Tamaños de los átomos y de los iones
Analizaremos los tamaños relativos (o radios) de los átomos y de los iones, los cuales siguen tendencias que se relacionan con su posición en la tabla periódica.</p> <p>7.4 Energía de ionización
Estudiaremos la energía (conocida como energía de ionización) necesaria para separar uno o más electrones de un átomo. Las tendencias periódicas en la energía de ionización dependen de las variaciones en la carga nuclear efectiva y el radio atómico.</p> | <p>7.5 Afinidades electrónicas
Analizaremos las tendencias periódicas en la energía liberada cuando se añade un electrón a un átomo.</p> <p>7.6 Metales, no metales y metaloides
Reconoceremos que las propiedades físicas y químicas de los metales y no metales son claramente distintas, lo que puede explicarse por las características fundamentales de los átomos que tratamos en las secciones anteriores de este capítulo, en particular, en la sección que analiza la energía de ionización. Los metaloides presentan propiedades intermedias entre los metales y los no metales.</p> <p>7.7 Tendencias de grupo de los metales activos
Examinaremos algunas tendencias periódicas en la química de los metales activos (Grupos 1A y 2A).</p> <p>7.8 Tendencias de grupo de no metales selectos
Estudiaremos algunas tendencias periódicas de la química del hidrógeno, así como la de los grupos 6A, 7A y 8A.</p> |
|--|---|

LA BELLEZA DE UNA PINTURA IMPRESIONISTA AL ÓLEO, como la obra maestra de Monet que mostramos aquí, comienza con la química. Las sales inorgánicas coloridas están suspendidas en varios medios orgánicos que contienen hidrocarburos y otras sustancias moleculares. De hecho, los grandes pintores

tenían el talento de utilizar compuestos formados por elementos que abarcan casi toda la tabla periódica.

En la actualidad, la tabla periódica sigue siendo la herramienta más importante con la que cuentan los químicos para organizar y recordar hechos químicos. Como vimos en el capítulo 6, la naturaleza periódica de la tabla surge de la repetición de patrones en las configuraciones electrónicas de los elementos. Los elementos que se encuentran en la misma columna de la tabla tienen el mismo número de electrones en sus **orbitales de valencia**, es decir, en los orbitales ocupados donde se encuentran los electrones involucrados en un enlazante. Por ejemplo, $O([He]2s^2 2p^4)$ y $S([Ne]3s^2 3p^4)$ son miembros del grupo 6A. La similitud de la distribución electrónica en sus orbitales de valencia *s* y *p* da lugar a similitudes en las propiedades de estos dos elementos.

Sin embargo, cuando comparamos al O y al S, es evidente que también tienen diferencias, una primordial es que el oxígeno es un gas incoloro a temperatura ambiente,



▲ **Figura 7.1** Oxígeno y azufre.

Debido a que ambos elementos pertenecen al grupo 6A, el oxígeno y el azufre tienen muchas similitudes químicas. Sin embargo, también tienen muchas diferencias, incluyendo las formas que presentan a temperatura ambiente. El oxígeno consiste en moléculas O_2 que aparecen como un gas incoloro (el cual se muestra aquí encerrado en un recipiente de vidrio a la izquierda). En contraste, el azufre consiste en moléculas S_8 que forman un sólido amarillo.

mientras que el azufre es un sólido amarillo (Figura 7.1 ◀). Una de las diferencias más importantes entre los átomos de estos dos elementos son sus configuraciones electrónicas: los electrones externos del O se encuentran en la segunda capa, mientras que los del S se encuentran en la tercera capa. Veremos que las configuraciones electrónicas pueden utilizarse para explicar tanto las diferencias como las similitudes de las propiedades de los elementos.

En este capítulo analizamos cómo cambian algunas de las propiedades importantes de los elementos conforme nos movemos a lo largo (de izquierda a derecha) en una fila (periodo) o hacia abajo en una columna (grupo o familia) de la tabla periódica. En muchos casos las tendencias dentro de una fila o columna nos permiten predecir las propiedades físicas y químicas de los elementos.

7.1 DESARROLLO DE LA TABLA PERIÓDICA

El descubrimiento de los elementos químicos ha sido un proceso continuo desde la antigüedad (Figura 7.2 ♥). Ciertos elementos, como el oro, están presentes en la naturaleza en forma elemental, por lo que fueron descubiertos hace miles de años. En cambio, algunos elementos, como el tecnecio, son radiactivos e intrínsecamente inestables. Los conocemos sólo debido a la tecnología que se desarrolló durante el siglo xx.

La mayoría de los elementos, aunque son estables, forman compuestos con facilidad. Por consiguiente, no se encuentran en la naturaleza en su forma elemental. Por lo tanto, durante siglos los científicos no supieron de su existencia. A principios del siglo xix, los avances en la química facilitaron el aislamiento de los elementos a partir de sus compuestos. Como resultado, el número de elementos conocidos se duplicó de 31, en 1800, hasta 63, en 1865.

A medida que aumentaba el número de elementos conocidos, los científicos comenzaron a investigar las posibilidades de clasificarlos de formas útiles. En 1869, Dmitri Mendeleev en Rusia, y Lothar Meyer en Alemania publicaron esquemas de clasificación casi idénticos. Ambos científicos observaron que las propiedades físicas y químicas similares se repiten periódicamente cuando los elementos se acomodan en orden del peso atómico creciente. Los científicos de esa época no tenían conocimiento sobre los números atómicos. Sin embargo, los pesos atómicos aumentan por lo regular cuando los números atómicos se incrementan, entonces, tanto Mendeleev como Meyer acomodaron de manera fortuita los elementos en una secuencia adecuada. Las tablas de los elementos propuestas por Mendeleev y Meyer fueron las precursoras de la tabla periódica moderna.

Aunque Mendeleev y Meyer llegaron básicamente a la misma conclusión con respecto a la periodicidad de las propiedades de los elementos, al primero se le dio el crédito por exponer sus ideas con más tenacidad y por fomentar muchos trabajos

► **Figura 7.2** Descubrimiento de los elementos. La tabla periódica muestra las fechas en que se descubrieron los elementos.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Antigüedad

1735-1843

1894-1918

Edad media-1700

1843-1886

1923-1961

1965-

TABLA 7.1 ■ Comparación de las propiedades del eka-silicio predichas por Mendeleev con las propiedades observadas del germanio

Propiedad	Predicciones de Mendeleev para el eka-silicio (hechas en 1871)	Propiedades observadas del germanio (descubierto en 1886)
Peso atómico	72	72.59
Densidad (g/cm ³)	5.5	5.35
Calor específico (J/g·K)	0.305	0.309
Punto de fusión (°C)	Elevado	947
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo
Fórmula del óxido	XO ₂	GeO ₂
Densidad del óxido (g/cm ³)	4.7	4.70
Fórmula del cloruro	XCln	GeCl ₄
Punto de ebullición del cloruro (°C)	Un poco debajo de 100	84

nuevos en química. Su insistencia en que los elementos con características similares se colocaran en la misma familia lo obligó a dejar varios espacios en blanco en su tabla. Por ejemplo, en ese tiempo no se sabía de la existencia del galio (Ga) ni del germanio (Ge), Mendeleev predijo audazmente su existencia y propiedades, y se refirió a ellos como *eka-aluminio* (“debajo” del aluminio) y *eka-silicio* (“debajo” del silicio), respectivamente, por los elementos debajo de los cuales aparecen en la tabla periódica. Cuando se descubrieron estos elementos, sus propiedades coincidieron bastante con las predichas por Mendeleev, como se muestra en la tabla 7.1▲.

En 1913, dos años después de que Rutherford propuso el modelo nuclear del átomo ∞ (Sección 2.2), un físico inglés llamado Henry Moseley (1887-1915) desarrolló el concepto de los números atómicos. Moseley determinó las frecuencias de los rayos X emitidos cuando los elementos diferentes eran bombardeados con electrones de alta energía. Descubrió que cada elemento produce rayos X de frecuencia única; además, encontró que la frecuencia se incrementa generalmente cuando la masa atómica aumenta. Ordenó las frecuencias de rayos X asignando un número entero único, llamado *número atómico*, a cada elemento. Moseley identificó correctamente el número atómico como el número de protones en el núcleo de un átomo. ∞ (Sección 2.3)

El concepto de número atómico aclaró algunos problemas de la tabla periódica de la época de Moseley, la cual se basaba en los pesos atómicos. Por ejemplo, el peso atómico del Ar (número atómico 18) es mayor que el del K (número atómico 19), a pesar de que las propiedades químicas y físicas del Ar son mucho más parecidas a las del Ne y Kr que a las del Na y Rb. Sin embargo, cuando los elementos se acomodan en orden de número atómico creciente, en lugar de peso atómico, el Ar y K aparecen en sus lugares correctos de la tabla. Los estudios de Moseley permitieron también identificar “huecos” en la tabla periódica, lo que dio lugar al descubrimiento de otros elementos.

PIÉNSELO UN POCO

Acomodar los elementos según sus pesos atómicos ocasiona un orden ligeramente distinto a cuando se acomodan por número atómico. ¿Por qué ocurre esto? ¿Podría mencionar un ejemplo diferente al que explicamos antes sobre el Ar y K, en donde el orden de los elementos sería diferente si los elementos se acomodaran en orden de peso atómico creciente?

7.2 CARGA NUCLEAR EFECTIVA

Debido a que los electrones tienen carga negativa, son atraídos hacia el núcleo, el cual tiene carga positiva. Muchas de las propiedades de los átomos dependen de sus configuraciones electrónicas y de qué tan fuerte sus electrones externos son

atraídos hacia el núcleo. La ley de Coulomb nos indica que la fuerza de la interacción entre dos cargas eléctricas depende de las magnitudes de las cargas y de la distancia entre ellas. [☞ \(Sección 2.3\)](#) Por lo tanto, la fuerza de atracción entre un electrón y el núcleo depende de la magnitud de la carga nuclear neta que actúa sobre el electrón, y de la distancia promedio entre el núcleo y el electrón. La fuerza de atracción aumenta conforme la carga nuclear se incrementa, y disminuye conforme el electrón se aleja del núcleo.

En un átomo polielectrónico (con muchos electrones), cada electrón es atraído simultáneamente hacia el núcleo y es repelido por los demás electrones. En general, hay tantas repulsiones electrón-electrón que no podemos analizar la situación con exactitud. Sin embargo, podemos estimar la atracción neta de cada electrón hacia el núcleo considerando cómo interactúa con el entorno *promedio* creado por el núcleo y los demás electrones del átomo. Este método nos permite tratar de manera individual a cada electrón, como si se moviera en el campo eléctrico neto creado por el núcleo y la densidad electrónica de los demás electrones. Podemos visualizar este campo eléctrico neto como si proviniera de una sola carga positiva ubicada en el núcleo, llamada **carga nuclear efectiva**, Z_{ef} .

Es importante destacar que la carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de un átomo es más pequeña que la carga nuclear *real*, debido a que la carga nuclear efectiva también es responsable de la repulsión de otros electrones en el átomo sobre el electrón; en otras palabras, $Z_{\text{ef}} < Z$. Consideremos cómo podemos darnos una idea de la magnitud de Z_{ef} para un electrón de un átomo.

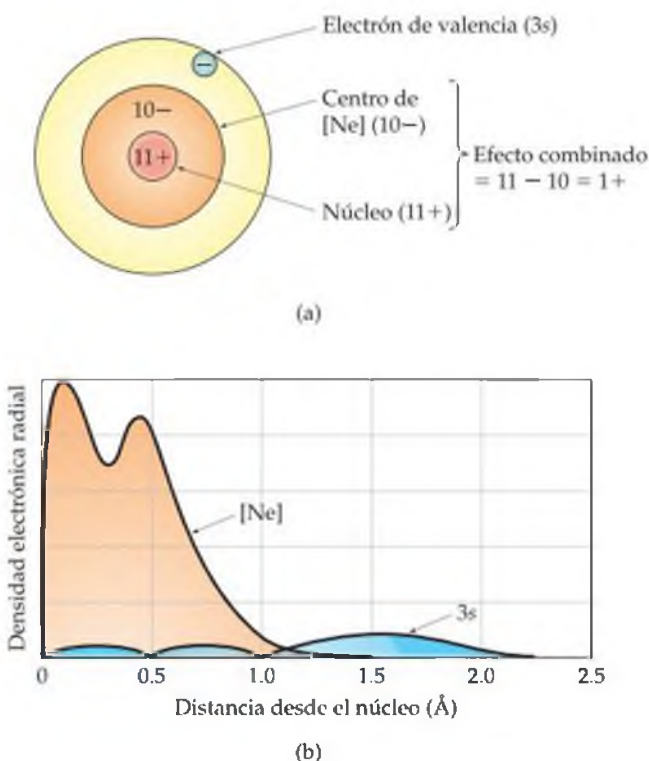
Un electrón de valencia en un átomo es atraído hacia el núcleo del átomo y es repelido por los demás electrones del átomo. En particular, la densidad electrónica que resulta de los electrones internos (centrales) es muy efectiva para cancelar parcialmente la atracción del electrón de valencia hacia el núcleo. Decimos que los electrones internos parcialmente *protegen* o presentan un *efecto pantalla* a los electrones externos de la atracción del núcleo. Por lo tanto, podemos escribir una relación sencilla entre la carga nuclear efectiva, Z_{ef} , y el número de protones en el núcleo, Z :

$$Z_{\text{ef}} = Z - S \quad [7.1]$$

El factor S es un número positivo llamado *constante de pantalla*. Éste representa la parte de la carga nuclear que es protegida por los otros electrones en el átomo para que no afecte al electrón de valencia. Como los electrones internos son más efectivos protegiendo del núcleo a un electrón de valencia, el valor de S generalmente es un número cercano al número de electrones internos en un átomo. Los electrones en la misma capa de valencia no se protegen entre sí de forma muy efectiva, pero sí afectan ligeramente el valor de S (vea “Un panorama detallado”, Carga nuclear efectiva). Analicemos al átomo de Na para ver qué podríamos esperar de la magnitud de Z_{ef} . El sodio (número atómico 11) tiene una configuración electrónica abreviada de $[\text{Ne}]3s^1$. La carga nuclear del átomo es $11+$, y el centro interno del Ne consiste en 10 electrones ($1s^2 2s^2 2p^6$). Entonces, de manera muy general esperaríamos que el electrón de valencia $3s$ del átomo de Na experimentara una carga nuclear efectiva de aproximadamente $11 - 10 = 1+$, como aparece de forma simplificada en la figura 7.3(a) [◀](#). La situación es un poco más compleja, debido a las distribuciones electrónicas de los orbitales atómicos. [☞ \(Sección 6.6\)](#) Recuerde que un electrón $3s$ tiene una pequeña probabilidad de encontrarse cerca del núcleo y dentro de los electrones internos, como se ve en la figura 7.3(b). Por lo tanto, existe la probabilidad de que un electrón $3s$ experimente una atracción mayor de lo que nuestro sencillo modelo sugiere, lo cual incrementará de algún modo el valor de Z_{ef} . De hecho, el valor de Z_{ef} obtenido de los cálculos detallados indica que la carga nuclear efectiva que actúa sobre el electrón $3s$ del Na es $2.5+$.

▼ Figura 7.3 Carga nuclear efectiva.

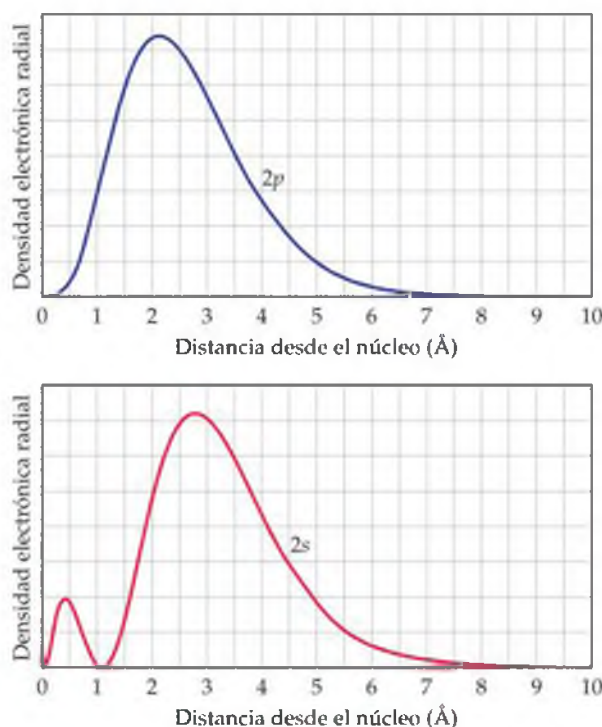
(a) La carga nuclear efectiva experimentada por el electrón de valencia del sodio depende en gran medida de la carga $11+$ del núcleo y de la carga $10-$ del centro (electrones internos) de neón. Si el centro de neón fuera totalmente efectivo para proteger del núcleo al electrón de valencia, entonces el electrón de valencia experimentaría una carga nuclear efectiva de $1+$. (b) El electrón $3s$ tiene cierta probabilidad de encontrarse en el centro de Ne. Debido a su “penetración”, el centro no es completamente efectivo para proteger del núcleo al electrón $3s$. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva que experimenta el electrón $3s$ es, de cierto modo, mayor que $1+$.



El concepto de carga nuclear efectiva también explica un efecto importante que vimos en la sección 6.7, es decir, que para un átomo polielectrónico, las energías de los orbitales con el mismo valor de n aumentan cuando el valor de l aumenta. Por ejemplo, considere un átomo de carbono, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$. La energía del orbital $2p$ ($l = 1$) es un poco más elevada que la del orbital $2s$ ($l = 0$), aun cuando ambos orbitales se encuentran en la capa $n = 2$ (Figura 6.25). La razón por la que estos orbitales tienen energía diferente en un átomo polielectrónico se debe a las funciones de probabilidad de los orbitales, como muestra la figura 7.4. Observe que la función de probabilidad $2s$ tiene un pequeño pico bastante cerca del núcleo, mientras que la función $2p$ no lo tiene. Como resultado, un electrón en el orbital $2s$ es protegido con menos efectividad por los orbitales internos que un electrón en el orbital $2p$. En otras palabras, un electrón en el orbital $2s$ experimenta una carga nuclear efectiva mayor que uno en el orbital $2p$. Una atracción mayor entre el electrón $2s$ y el núcleo da lugar a una energía más baja para el orbital $2s$ que para el orbital $2p$. El mismo razonamiento explica la tendencia general de las energías de los orbitales ($ns < np < nd$) en los átomos polielectrónicos.

Por último, analicemos las tendencias de Z_{ef} en los electrones de valencia conforme nos movemos de un elemento a otro en la tabla periódica. La carga nuclear efectiva aumenta cuando nos movemos a través de cualquier fila (periodo) de la tabla. Aunque el número de electrones internos permanece igual cuando nos movemos a través de la fila, la carga nuclear real aumenta. Los electrones de valencia añadidos para contrarrestar la carga nuclear en aumento se protegen entre sí de forma muy poco efectiva. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva, Z_{ef} , aumenta de manera constante. Por ejemplo, los electrones internos $1s^2$ del litio ($1s^2 2s^1$) protegen del núcleo $3+$ al electrón de valencia $2s$ de forma muy eficiente. Como consecuencia, el electrón externo experimenta una carga nuclear efectiva de aproximadamente $3 - 2 = 1+$. En el caso del berilio ($1s^2 2s^2$), la carga nuclear efectiva que experimenta cada electrón de valencia $2s$ es más grande; en este caso, los electrones internos $1s$ lo están protegiendo de un núcleo $4+$, y cada electrón $2s$ sólo protege parcialmente al otro. Como consecuencia, la carga nuclear efectiva que experimenta cada uno de los electrones $2s$ es de alrededor de $4 - 2 = 2+$.

Si descendemos en un grupo (columna) la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia cambia en menor medida que como lo hace a través de un periodo (fila). Por ejemplo, esperaríamos que la carga nuclear efectiva en los electrones externos del litio y el sodio fuera aproximadamente la misma, de alrededor de $3 - 2 = 1+$ para el litio, y $11 - 10 = 1+$ para el sodio. Sin embargo, la carga nuclear efectiva aumenta ligeramente cuando descendemos una familia, ya que los electrones internos que ocupan más capas son menos capaces de proteger a los electrones externos de la carga nuclear. En el caso de los metales alcalinos, el valor de Z_{ef} aumenta de $1.3+$ para el litio, a $2.5+$ para el sodio y a $3.5+$ para el potasio. No obstante, el aumento en la carga nuclear efectiva que ocurre cuando nos movemos hacia abajo en los grupos es más pequeño que el cambio que ocurre cuando nos movemos horizontalmente de un lado hacia otro en los periodos de la tabla periódica.



▲ **Figura 7.4 Funciones radiales $2s$ y $2p$.** La función radial de probabilidad para el orbital $2s$ del átomo de hidrógeno (curva roja) muestra una "protuberancia" de probabilidad cerca del núcleo, mientras que la que corresponde al orbital $2p$ (curva azul) no la presenta. Como resultado, un electrón en el orbital $2s$ de un átomo polielectrónico "ve" más de la carga nuclear que un electrón en el orbital $2p$. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva que experimenta el electrón $2s$ es mayor que la que experimenta el electrón $2p$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperarías que experimentara una mayor carga nuclear efectiva, un electrón $2p$ de un átomo de Ne, o un electrón $3s$ de un átomo de Na?

7.3 TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS Y DE LOS IONES

El tamaño es una de las propiedades importantes de un átomo o un ion. Con frecuencia visualizamos a los átomos y a los iones como objetos duros y esféricos. Sin embargo, de acuerdo con el modelo de la mecánica cuántica, los átomos y iones no tienen límites claramente definidos en donde la distribución electrónica sea

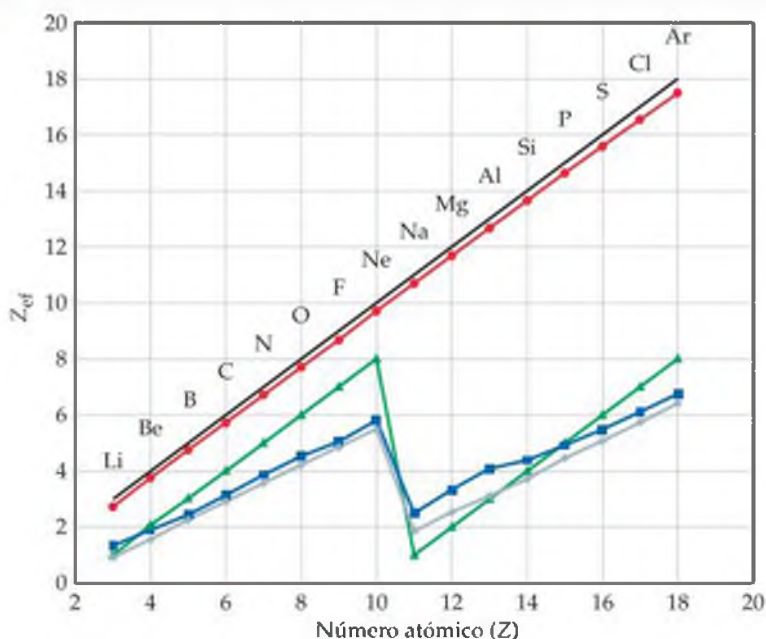
Un panorama detallado

CARGA NUCLEAR EFECTIVA

Para tener una mejor idea sobre cómo varía la carga nuclear efectiva cuando la carga del núcleo y el número de electrones aumentan, considere la figura 7.5. Esta figura muestra la variación de Z_{ef} en los elementos del segundo (Li – Ne) y tercer (Na – Ar) periodos. La carga nuclear efectiva está graficada para los electrones que se encuentran en la subcapa 1s (en rojo), y para los electrones de valencia más externos (en azul). Estos valores son considerados la estimación más exacta de Z_{ef} . Aunque los detalles de cómo se calcularon no los consideramos en nuestra explicación, las tendencias son ilustrativas. La carga nuclear efectiva, como la experimentan los electrones de la subcapa 1s da un seguimiento muy de cerca al aumento de la carga en el núcleo, Z , (en negro) debido a que los demás electrones protegen poco a estos electrones más internos de la carga del núcleo.

Compare los valores de Z_{ef} experimentados por el electrón central interno (en rojo), con aquellos experimentados por los electrones más externos (en azul). Los valores de Z_{ef} , como los experimentan los electrones más externos, son más pequeños, debido al efecto pantalla de los electrones internos. Además, la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones más externos no aumenta de una forma abrupta cuando el número atómico aumenta, ya que los electrones de valencia hacen una pequeña, aunque no despreciable contribución, a la constante de pantalla, S . Sin embargo, la característica más notable asociada con la Z_{ef} de los electrones más externos es el descenso pronunciado entre el último elemento del segundo periodo (Ne) y el primer elemento del tercer periodo (Na). Este descenso refleja el hecho de que los electrones internos son mucho más efectivos en proteger la carga del núcleo, que los electrones de valencia.

La carga nuclear efectiva es una herramienta que se utiliza para comprender muchas cantidades físicas mensurables, como la energía de ionización, el radio atómico y la afinidad electrónica. Por lo tanto, es conveniente contar con un método sencillo para estimar la Z_{ef} sin recurrir a cálculos sofisticados o a la memorización. La carga del núcleo, Z , se conoce con exactitud, por lo que el reto consiste en estimar con exactitud el valor de la constante de pantalla, S . El método descrito en el libro fue estimar la constante S suponiendo que los electrones internos contribuyen con un valor de 1.00 a la constante de pantalla, y que los electrones externos no contribuyen con S . Un método más preciso es utilizar un conjunto de reglas empíricas desarrollado por John Slater. Si nos limitamos a los elementos que no tienen electrones en las subcapas d o f (las reglas se vuelven de alguna manera más complicadas para tales elementos), las reglas de Slater son fáciles de aplicar. Los electrones con valores más grandes de n , el número cuántico principal, que el electrón de interés contribuyen con 0 al valor de la constante de pantalla, S . Los electrones con el mismo valor de n , que el electrón de interés contribuyen con 0.35 al valor de S . Los electrones con un número cuántico principal menor en uno que el electrón de interés contribuyen con 0.85 al valor de S , mientras que aquellos con valores más pequeños de n con-



▲ **Figura 7.5 Variaciones en la carga nuclear efectiva.** Esta figura muestra la variación en la carga nuclear efectiva, Z_{ef} , como la experimentan los electrones más internos, aquellos que se encuentran en la subcapa 1s (círculos rojos), los cuales dan un seguimiento muy de cerca al aumento de la carga nuclear, Z (línea negra). La Z_{ef} que experimentan los electrones de valencia más externos (cuadros azules) no sólo es mucho más pequeña que Z , sino que no se desarrolla linealmente cuando el número atómico aumenta. También es posible estimar la Z_{ef} utilizando ciertas reglas. Los valores que aparecen como triángulos verdes se obtuvieron al suponer que los electrones internos son completamente efectivos para presentar el efecto pantalla, y que los electrones de valencia no protejan en lo absoluto la carga nuclear. Los valores que aparecen como rombos grises fueron estimados mediante las reglas de Slater.

tribuyen con 1.00 al valor de S . Tanto los valores de Z_{ef} estimados por medio del método sencillo descrito en el libro (en verde), como los estimados por medio de las reglas de Slater (en gris), aparecen graficados en la figura 7.5. A pesar de que ninguno de estos métodos reproduce con exactitud los valores de Z_{ef} que se obtienen con cálculos más sofisticados, vemos que ambos consideran de forma efectiva la variación periódica en Z_{ef} . Aunque el método de Slater es más exacto, el método descrito en el libro funciona razonablemente bien para estimar la carga nuclear efectiva, a pesar de su sencillez. Para nuestros propósitos, podemos asumir que la constante de pantalla, S , de la ecuación 7.1 es casi igual al número de electrones internos.

Ejercicios relacionados: 7.13, 7.14, 7.33, 7.34, 7.85, 7.87.

cero. ∞ (Sección 6.5) No obstante, podemos definir el tamaño atómico de varias formas basándonos en las distancias entre los átomos en diversas situaciones.

Imagine un conjunto de átomos de argón en fase gaseosa. Cuando dos átomos colisionan (chocan) entre sí en el transcurso de sus movimientos, rebotan; de cierta manera como las bolas de billar. Este movimiento ocurre debido a que las nubes

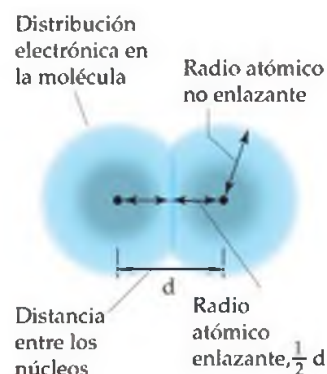
electrónicas de los átomos que colisionan no pueden penetrarse demasiado. Las distancias más cercanas que separan a los núcleos durante tales colisiones determinan los radios *aparentes* de los átomos de argón. Podríamos llamar a este radio el *radio atómico no enlazante* de un átomo.

Cuando dos átomos se unen químicamente entre sí, como en el caso de la molécula de Cl_2 , existe una interacción atractiva entre los dos átomos que da lugar a un enlazante químico. En el capítulo 8 explicaremos la naturaleza de tal enlazante. Por ahora, lo único que debemos observar es que esta interacción atractiva hace que los dos átomos se acerquen más de lo que estarían en una colisión no enlazante. Podemos definir un radio atómico de acuerdo con las distancias que separan a los núcleos de los átomos cuando están químicamente unidos entre sí. Esta distancia, conocida como **radio atómico enlazante**, es más corta que el radio atómico no enlazante, como muestra la figura 7.6. Cuando hablemos del tamaño de un átomo nos referiremos al radio atómico enlazante, a menos que indiquemos lo contrario.

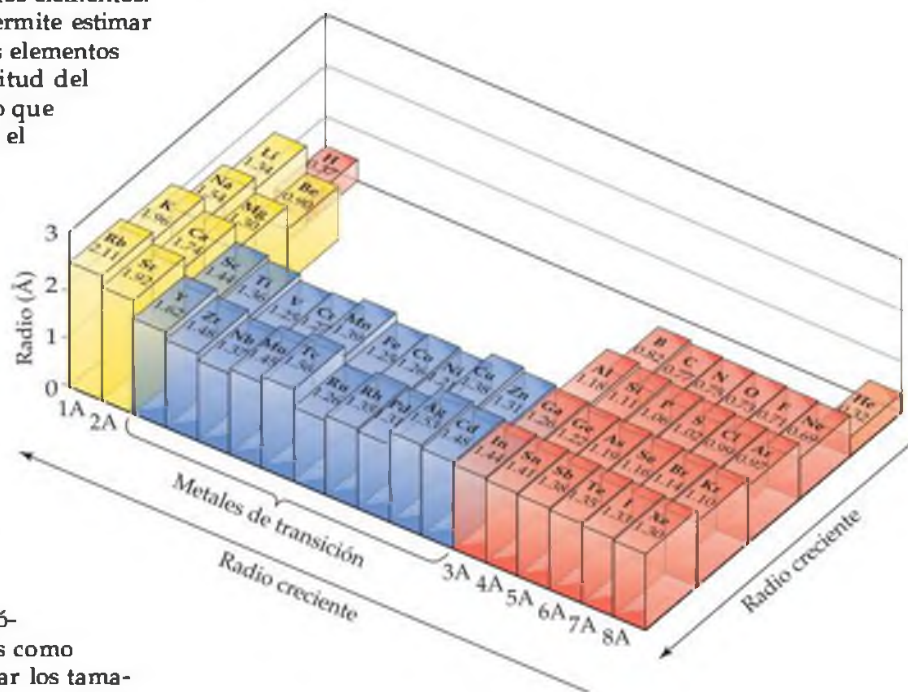
Los científicos han desarrollado una variedad de técnicas experimentales para medir las distancias que separan los núcleos de una molécula. De acuerdo con las observaciones realizadas a estas distancias en muchas moléculas, es posible asignar a cada elemento un radio atómico enlazante. Por ejemplo, en el caso de la molécula de I_2 , se observó que la distancia que separa a los núcleos de yodo es de $2.66 \text{ \AA}$.* De acuerdo con esto, podemos definir el radio atómico enlazante del yodo como la mitad de la distancia del enlace, es decir, $1.33 \text{ \AA}$. De forma similar, la distancia que separa a dos núcleos adyacentes de carbono en un diamante, el cual forma una red sólida tridimensional, es de $1.54 \text{ \AA}$; entonces, al radio atómico enlazante del carbono se le asigna un valor de $0.77 \text{ \AA}$. Los radios de otros elementos pueden definirse de la misma forma (Figura 7.7). En el caso del helio y el neón, los radios enlazantes deben estimarse, ya que no hay compuestos conocidos de estos elementos.

Conocer los radios atómicos nos permite estimar las longitudes de enlace entre diferentes elementos de una molécula. Por ejemplo, la longitud del enlace $\text{Cl}-\text{Cl}$ en el Cl_2 es $1.99 \text{ \AA}$, por lo que se le asigna un radio de $0.99 \text{ \AA}$ al Cl. En el caso del compuesto CCl_4 , la longitud medida del enlace $\text{C}-\text{Cl}$ es $1.77 \text{ \AA}$, una muy cercana a la suma ($0.77 + 0.99 \text{ \AA}$) de los radios atómicos del C y Cl.

Si consideramos el radio de un átomo como la mitad de la distancia entre los núcleos de los átomos que se encuentran unidos por un enlace, podría preguntarse por qué las esferas que representan a los átomos parecen superponerse (o traslaparse) en algunos dibujos, como los que aparecen en las figuras 1.1 y 2.20. Estas representaciones de moléculas se conocen como modelos compactos, y utilizan radios atómicos no enlazantes (también conocidos como radios de *van der Waals*) para representar los tamaños de diferentes elementos. Incluso en estas representaciones la distancia entre los centros de dos átomos adyacentes de una molécula se determina a partir de los radios atómicos enlazantes (también conocidos como *radios covalentes*).

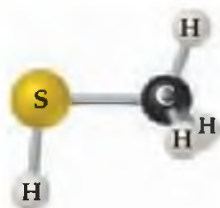


▲ **Figura 7.6** Diferencia entre los radios atómicos enlazantes y no enlazantes. El radio atómico no enlazante es el radio efectivo de un átomo cuando no está involucrado en la unión con otro átomo. Los valores de los radios atómicos enlazantes se obtienen a partir de mediciones de distancias interatómicas de los compuestos químicos.



▲ **Figura 7.7** Tendencias de los radios atómicos. Los radios atómicos enlazantes para los primeros 54 elementos de la tabla periódica. La altura de la barra de cada elemento es proporcional a su radio, lo que nos muestra un "mapa en relieve" de los radios.

*Recuerde: el angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) es una unidad métrica conveniente para mediciones de longitud atómicas. El angstrom no es una unidad SI. La unidad SI más comúnmente utilizada para tales mediciones es el picómetro ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$; $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$).

**EJERCICIO RESUELTO 7.1** | Longitudes de enlace en una molécula

El gas natural utilizado para la calefacción y para cocinar, es inodoro. Como una fuga de gas natural representa un peligro de explosión o de asfixia, se le agregan varias sustancias malolientes para permitir la detección de una fuga. Una de estas sustancias es el metil mercaptano, CH_3SH , cuya estructura aparece al margen. Utilice la figura 7.7 para predecir las longitudes de los enlaces C—S , C—H y S—H , en esta molécula.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Contamos con tres enlaces y la lista de radios atómicos enlazantes. Supondremos que cada longitud de enlace es la suma de los radios de los dos átomos involucrados.

Resolución: Utilizando los radios del C, S y H, de la figura 7.7, predecimos que

$$\begin{aligned}\text{longitud de enlace C—S} &= \text{radio de C} + \text{radio de S} \\ &= 0.77 \text{ \AA} + 1.02 \text{ \AA} = 1.79 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\text{longitud de enlace C—H} = 0.77 \text{ \AA} + 0.37 \text{ \AA} = 1.14 \text{ \AA}$$

$$\text{longitud de enlace S—H} = 1.02 \text{ \AA} + 0.37 \text{ \AA} = 1.39 \text{ \AA}$$

Comprobación: Las longitudes de enlace determinadas experimentalmente en el caso del metil mercaptano (tomadas de la literatura química) son $\text{C—S} = 1.82 \text{ \AA}$, $\text{C—H} = 1.10 \text{ \AA}$ y $\text{S—H} = 1.33 \text{ \AA}$ (en general, las longitudes de los enlaces que involucran al hidrógeno muestran desviaciones más grandes de los valores predichos por la suma de los radios atómicos, que aquellos enlaces que involucran átomos más grandes).

Comentario: Observe que las longitudes de enlace estimadas mediante radios atómicos enlazantes son aproximadas, aunque no coincidencias exactas, de las longitudes de enlace experimentales. Los radios atómicos deben utilizarse con cuidado al estimar longitudes de enlace. En el capítulo 8 analizaremos algunas longitudes promedio de tipos comunes de enlaces.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando la figura 7.7, prediga cuál será mayor, la longitud de enlace P—Br en el PBr_3 , o la longitud de enlace As—Cl en el AsCl_3 .

Respuesta: P—Br .

Tendencias periódicas de los radios atómicos

Si analizamos el “mapa en relieve” de los radios atómicos que muestra la figura 7.7, observamos dos tendencias interesantes en los datos:

1. Dentro de cada grupo (columna), el radio atómico tiende a aumentar de arriba hacia abajo. Esta tendencia resulta básicamente del aumento del número cuántico principal (n) de los electrones externos. Cuando descendemos en un grupo, los electrones externos tienen una probabilidad mayor de estar alejados del núcleo, lo que ocasiona que el átomo aumente su tamaño.
2. Dentro de cada fila (periodo), el radio atómico tiende a disminuir de izquierda a derecha. El factor de principal influencia en esta tendencia es el aumento en la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) cuando nos movemos a lo largo de un periodo. El aumento de la carga nuclear efectiva atrae de manera constante hacia el núcleo a los electrones de valencia, lo que ocasiona que el radio atómico disminuya.

PIÉNSELO UN POCO

En la sección 7.2 dijimos que la carga nuclear efectiva generalmente aumenta cuando se desciende por un grupo de la tabla periódica, mientras que en el capítulo 6 vimos que el “tamaño” de un orbital aumenta cuando el número cuántico aumenta. Con respecto al radio atómico, ¿estas tendencias coinciden o se contraponen? ¿Cuál efecto es mayor?

EJERCICIO RESUELTO 7.2 | Radios atómicos

Consulte la tabla periódica y acomode (cuando sea posible) los siguientes átomos en orden de tamaño creciente: ^{15}P , ^{16}S , ^{33}As , ^{34}Se (se le proporcionan los números atómicos de los elementos que tiene que acomodar para que los pueda localizar rápidamente en la tabla periódica).

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Contamos con los símbolos químicos de cuatro elementos. Utilizamos sus posiciones relativas en la tabla periódica y las dos tendencias periódicas que acabamos de describir para predecir el orden relativo de sus radios atómicos.

Resolución: Observe que el P y el S se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, con el S a la derecha del P. Por lo tanto, esperamos que el radio de S sea menor que el del P (los radios disminuyen cuando nos movemos de izquierda a derecha). De forma similar, esperamos que el radio del Se sea menor que el del As. También notamos que el As se encuentra exactamente debajo del P y el Se debajo del S. Entonces, esperamos que el radio del As sea mayor que el de P, y que el radio del Se sea mayor que el del S. De acuerdo con estas observaciones, predecimos que $\text{S} < \text{P}$, $\text{P} < \text{As}$, $\text{S} < \text{Se}$ y $\text{Se} < \text{As}$. Por lo tanto, concluimos que el S es el de menor radio de los cuatro elementos, y que el As es el de mayor radio.

Si sólo utilizamos las dos tendencias descritas arriba, no podemos determinar si el P o el Se tiene mayor radio. Para ir del P al Se en la tabla periódica, debemos movernos hacia abajo (el radio tiende a aumentar) y hacia la derecha (el radio tiende a disminuir). En la figura 7.7 vemos que el radio del Se (1.16 Å) es mayor que el del P (1.06 Å). Si revisa con cuidado la figura, descubrirá que para los elementos de los bloques s y p el aumento del radio que desciende una columna tiende a ser el efecto más importante. Sin embargo, hay excepciones.

Comprobación: A partir de la figura 7.7, tenemos que $\text{S} (1.02 \text{ Å}) < \text{P} (1.06 \text{ Å}) < \text{Se} (1.16 \text{ Å}) < \text{As} (1.19 \text{ Å})$.

Comentario: Observe que las tendencias que acabamos de explicar aplican a los elementos de los bloques s y p. En la figura 7.7 verá que los elementos de transición no muestran un decremento regular cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

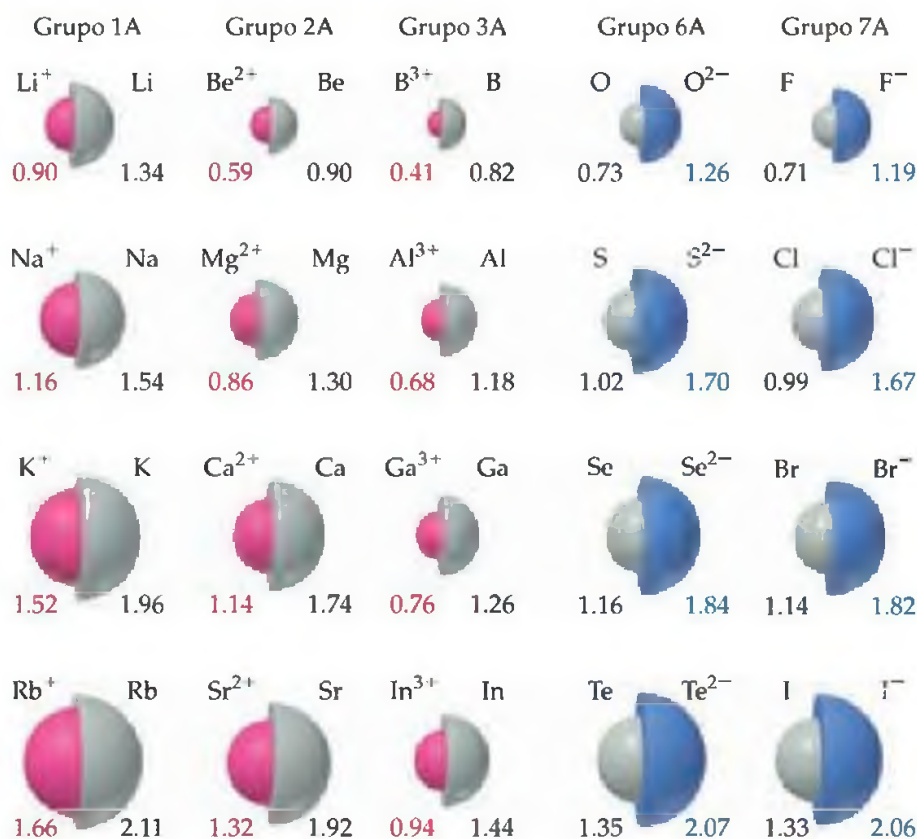
Acomode los siguientes átomos en orden de radio atómico creciente: ^{11}Na , ^4Be , ^{12}Mg .

Respuesta: $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Na}$.

Tendencias periódicas de los radios iónicos

Así como los radios atómicos enlazantes pueden determinarse a partir de las distancias interatómicas en los elementos, los radios iónicos pueden determinarse a partir de las distancias interatómicas en los compuestos iónicos. Como el tamaño de un átomo, el tamaño de un ion depende de su carga nuclear, el número de electrones que posee, y los orbitales en donde se encuentran los electrones de valencia. La formación de un catión desocupa los orbitales ocupados más extendidos en el espacio de un átomo, y disminuye el número de repulsiones electrón-electrón. Por lo tanto, los cationes son más pequeños que sus átomos de los que se originan, como muestra la figura 7.8. Lo contrario ocurre con los

► **Figura 7.8 Tamaño de cationes y aniones.** Comparaciones de los radios, en Å, de átomos neutros y de iones de varios grupos de elementos representativos. Los átomos neutros aparecen en gris, los cationes en rojo y los aniones en azul.



aniones. Cuando se añaden electrones a un átomo para formar un anión, el aumento en las repulsiones electrón-electrón ocasiona que los electrones se extiendan más en el espacio. Por lo tanto, *los aniones son más grandes que sus átomos de los que se originan.*

En el caso de los iones que tienen la misma carga, el tamaño aumenta cuando descendemos en un grupo en la tabla periódica. Esta tendencia también se aprecia en la figura 7.8. Cuando aumenta el número cuántico principal del orbital ocupado más externo de un ion, aumenta el radio del ion.

■ EJERCICIO RESUELTO 7.3 | Radios atómicos y iónicos

Acomode estos átomos y iones en orden de tamaño decreciente: Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ca .

SOLUCIÓN

Los cationes son más pequeños que sus átomos de los que se originan, por lo que el ion Ca^{2+} es más pequeño que el átomo de Ca . Debido a que el Ca está debajo del Mg en el grupo 2A de la tabla periódica, el Ca^{2+} es más grande que el Mg^{2+} . En consecuencia, $\text{Ca} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes átomos y iones es el más grande: S^{2-} , S , O^{2-} ?

Respuesta: S^{2-} .

Una **serie isoelectrónica** es un grupo de iones que tienen el mismo número de electrones. Por ejemplo, cada ion de la serie isoelectrónica O^{2-} , F^{-} , Na^{+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , tiene 10 electrones. En toda serie isoelectrónica podemos listar a los miembros en orden de número atómico creciente; por lo tanto, la carga nuclear aumenta cuando nos movemos a través de la serie. (Recuerde que la carga del núcleo de un átomo o ion monoatómico está dada por el número atómico del elemento). Como el número de electrones permanece constante, el radio del ion disminuye cuando la carga nuclear aumenta, debido a que los electrones son atraídos de manera más fuerte hacia el núcleo:

— Aumento de la carga nuclear —→				
O^{2-}	F^{-}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
1.26 Å	1.19 Å	1.16 Å	0.86 Å	0.68 Å
— Disminución del radio iónico —→				

Observe las posiciones y los números atómicos de estos elementos en la tabla periódica. Los aniones no metálicos preceden al gas noble Ne en la tabla. Los cationes metálicos están después del Ne. El oxígeno, el ion más grande de esta serie isoelectrónica, tiene el número atómico más bajo, 8. El aluminio, el más pequeño de estos iones, tiene el número atómico más grande, 13.

■ EJERCICIO RESUELTO 7.4 | Radios iónicos en una serie isoelectrónica

Ordene los iones K^{+} , Cl^{-} , Ca^{2+} y S^{2-} en orden de tamaño decreciente.

SOLUCIÓN

Primero, observamos que ésta es una serie isoelectrónica de iones, en la que todos los iones tienen 18 electrones. En una serie como ésta, el tamaño disminuye cuando la carga nuclear (número atómico) del ion aumenta. Los números atómicos de los iones son S (16), Cl (17), K (19) y Ca (20). Por lo tanto, los iones disminuyen en tamaño en el orden $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^{-} > \text{K}^{+} > \text{Ca}^{2+}$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes iones es el más grande, Rb^{+} , Sr^{2+} o Y^{3+} ?

Respuesta: Rb^{+} .

7.4 ENERGÍA DE IONIZACIÓN

La facilidad con la que los electrones pueden separarse de un átomo o ion tiene un efecto importante en el comportamiento químico. La **energía de ionización** de un átomo o ion es la energía mínima requerida para separar un electrón del estado basal del átomo o ion aislado en estado gaseoso. La *primera energía de ionización*, I_1 ,

La química y la vida

EL TAMAÑO IÓNICO MARCA LA DIFERENCIA

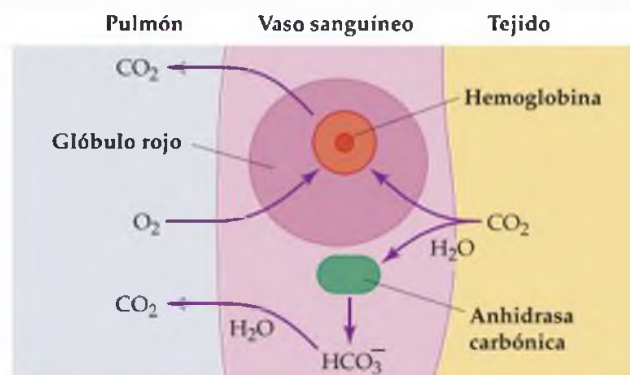
El tamaño iónico desempeña una función importante en la determinación de las propiedades de los iones en disolución. Por ejemplo, una pequeña diferencia en el tamaño iónico con frecuencia es suficiente para que un ion metálico sea biológicamente importante, y otro no. Para ilustrar esto, analicemos algo de la química biológica del ion zinc (Zn^{2+}), comparándola con la del ion cadmio (Cd^{2+}).

Recuerde que en el recuadro “La química y la vida” de la sección 2.7 vimos que el zinc es necesario en nuestra dieta en pequeñas cantidades. El zinc es un componente esencial de diversas enzimas; las proteínas que facilitan o regulan las velocidades de reacciones biológicas clave. Por ejemplo, una de las enzimas más importantes que contiene zinc es la *anhidrasa carbónica*. Esta enzima se encuentra en los glóbulos rojos de la sangre. Su función es facilitar la reacción del dióxido de carbono (CO_2) con agua para formar el ion bicarbonato (HCO_3^-):



Tal vez le sorprenda saber que nuestro cuerpo necesita una enzima para una reacción tan sencilla. Sin embargo, en ausencia de anhidrasa carbónica, el CO_2 producido en las células cuando oxidan la glucosa u otros combustibles durante una actividad vigorosa se eliminaría con demasiada lentitud. Alrededor de un 20% del CO_2 producido por el metabolismo celular se une a la hemoglobina y es transportado a los pulmones, en donde es expulsado. Alrededor de 70% del CO_2 producido se convierte en ion bicarbonato por la acción de la anhidrasa carbónica. Cuando el CO_2 se ha convertido en ion bicarbonato, se difunde en el plasma sanguíneo y es transportado finalmente a los pulmones cuando se lleva a cabo la reacción inversa de la ecuación 7.2. Estos procesos se ilustran en la figura 7.9. En ausencia de zinc, la anhidrasa carbónica permanecería inactiva, lo que ocasionaría un desequilibrio grave en la cantidad de CO_2 presente en la sangre.

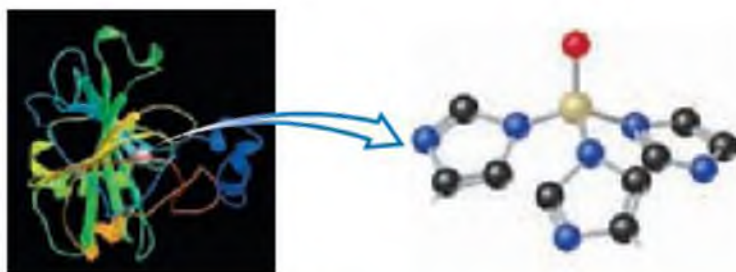
El zinc también se encuentra en muchas otras enzimas, incluyendo algunas presentes en el hígado y riñones, por lo que resulta evidente que es esencial para la vida. En contraste, el cadmio, vecino del zinc en el grupo 2B, es extremadamente tóxico para los humanos. Pero, ¿por qué dos elementos son tan distintos?



▲ **Figura 7.9 Eliminación de dióxido de carbono en el cuerpo.** La ilustración muestra el flujo de CO_2 de los tejidos a los vasos sanguíneos y finalmente a los pulmones. Aproximadamente el 20% del CO_2 se une a la hemoglobina y es liberado en los pulmones. Por la acción de la anhidrasa carbónica, alrededor del 70% se convierte en el ion HCO_3^- , el cual permanece en el plasma sanguíneo hasta que la reacción inversa libera CO_2 en los pulmones. Pequeñas cantidades de CO_2 tan sólo se disuelven en el plasma sanguíneo y son liberadas en los pulmones.

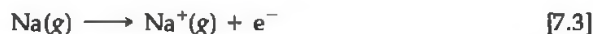
Ambos se presentan como iones $2+$, pero el Zn^{2+} es más pequeño que el Cd^{2+} . El radio del Zn^{2+} es $0.88 \text{ \AA}$, y el del Cd^{2+} es $1.09 \text{ \AA}$. ¿Puede ser esta diferencia la responsable de tales propiedades biológicas tan opuestas? La respuesta es que si bien el tamaño no es el único factor, sí es muy importante. En el caso de la enzima anhidrasa carbónica, el ion Zn^{2+} se encuentra unido electrostáticamente a los átomos de la proteína, como muestra la figura 7.10. Resulta que el Cd^{2+} se une a este mismo lugar con más facilidad que el Zn^{2+} , y lo desplaza. Sin embargo, cuando el Cd^{2+} está presente en lugar del Zn^{2+} , la reacción de CO_2 con agua no se facilita. Más grave aún, el Cd^{2+} inhibe las reacciones que son esenciales para el funcionamiento de los riñones.

Ejercicios relacionados: 7.30, 7.91 y 7.92.



◀ **Figura 7.10 Enzima que contiene zinc.** La enzima llamada anhidrasa carbónica (izquierda) cataliza la reacción entre el CO_2 y el agua para formar HCO_3^- . El listón representa el plegado de la cadena proteínica. El “sitio activo” de la enzima (representada por el modelo de esferas y barras) es donde ocurre la reacción (por cuestiones de claridad, los átomos de H han sido excluidos de este modelo). La esfera roja representa al oxígeno de una molécula de agua que está unida al ion zinc (esfera dorada) en el centro del sitio activo. Durante la reacción, la molécula del agua es sustituida por CO_2 . Los enlaces que salen de los anillos de cinco miembros unen el sitio activo con la proteína (los átomos de nitrógeno y carbono están representados con esferas azules y negras, respectivamente).

es la energía necesaria para separar al primer electrón de un átomo neutro. Por ejemplo, la primera energía de ionización para el átomo de sodio es la energía requerida para el proceso



La *segunda energía de ionización*, I_2 , es la energía necesaria para separar al segundo electrón, y así sucesivamente, para separaciones sucesivas de electrones adicionales. Por lo tanto, la I_2 para el átomo de sodio es la energía asociada con el proceso



A mayor energía de ionización, mayor dificultad para separar a un electrón.

PIÉNSELO UN POCO

Es posible utilizar luz para ionizar átomos y iones, como en las ecuaciones 7.3 y 7.4. ¿Cuál de los dos procesos, [7.3] o [7.4], requeriría radiación con menor longitud de onda?

Variaciones en las energías de ionización sucesivas

Las energías de ionización para los elementos del sodio al argón aparecen en la tabla 7.2 ▼. Observe que los valores para un elemento dado aumentan cuando se eliminan los electrones sucesivos: $I_1 < I_2 < I_3$, y así sucesivamente. Esta tendencia se debe a que con cada eliminación sucesiva, se separa un electrón de un ion cada vez más positivo, lo que requiere cada vez más energía.

TABLA 7.2 ■ Valores sucesivos de energías de ionización, I , para los elementos del sodio al argón (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4562	(electrones internos)				
Mg	738	1451	7733				
Al	578	1817	2745	11,577			
Si	786	1577	3232	4356	16,091		
P	1012	1907	2914	4964	6274	21,267	
S	1000	2252	3357	4556	7004	8496	27,107
Cl	1251	2298	3822	5159	6542	9362	11,018
Ar	1521	2666	3931	5771	7238	8781	11,995

Una segunda característica importante que observamos en la tabla 7.2 es el marcado aumento de la energía de ionización que ocurre cuando se elimina un electrón interno. Por ejemplo, considere al silicio, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ o $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$. Las energías de ionización aumentan continuamente de 786 kJ/mol a 4356 kJ/mol por la pérdida de cuatro electrones de las subcapas externas 3s y 3p. La eliminación del quinto electrón, el cual proviene de la subcapa 2p, requiere una gran cantidad adicional de energía: 16,091 kJ/mol. Este gran aumento se debe a que es mucho más probable que el electrón 2p se encuentre más cerca del núcleo que los cuatro electrones $n = 3$ y, por lo tanto, el electrón 2p experimenta una carga nuclear efectiva mucho mayor que los electrones 3s y 3p.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que fuera mayor, la I_1 para un átomo de boro, o la I_2 para un átomo de carbono?

Cada elemento muestra un gran incremento en la energía de ionización cuando los electrones son eliminados de su centro (Kernell) de gas noble. Esta observación fundamenta la idea de que sólo los electrones más externos, aquellos que se encuentran más allá del centro de gas noble, están involucrados en el compartimiento y transferencia de los electrones que dan lugar a los enlaces químicos y a las reacciones químicas. Los electrones internos están unidos con demasiada fuerza al núcleo para que el átomo los pierda, o incluso para compartírselos con otro átomo.

EJERCICIO RESUELTO 7.5 Tendencias en la energía de ionización

En la tabla periódica que se encuentra al margen hay tres elementos marcados. Según sus posiciones, prediga cuál tiene la mayor segunda energía de ionización.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Las posiciones de los elementos en la tabla periódica nos permiten predecir las configuraciones electrónicas. Las mayores energías de ionización involucran la eliminación de electrones centrales (internos). Por lo tanto, primero debemos buscar un elemento con sólo un electrón en la capa ocupada más externa.

Resolución: El elemento en el grupo 1A (Na), marcado con el cuadro rojo, sólo tiene un electrón de valencia. Por lo tanto, la segunda energía de ionización de este elemento está asociada con la eliminación de un electrón central. Los otros elementos marcados, S (cuadro verde) y Ca (cuadro azul), tienen dos o más electrones de valencia. Entonces, el Na debe tener la mayor segunda energía de ionización.

Comprobación: Si consultamos un manual de química, encontramos los siguientes valores para la segunda energía de ionización (I_2) de los elementos respectivos: Ca (1,145 kJ/mol) < S (2,252 kJ/mol) < Na (4,562 kJ/mol).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál tendrá la mayor tercera energía de ionización, el Ca o el S?

Respuesta: Ca.

Tendencias periódicas en las primeras energías de ionización

Hemos visto que la energía de ionización de un elemento dado aumenta cuando eliminamos electrones sucesivos. ¿Qué tendencias observamos en la energía de ionización cuando nos movemos de un elemento a otro en la tabla periódica? La figura 7.11 muestra una gráfica de I_1 en función del número atómico para los primeros 54 elementos. Las tendencias importantes son las siguientes:

1. Dentro de cada fila (periodo) de la tabla, la I_1 generalmente aumenta cuando aumenta el número atómico. Los metales alcalinos presentan la energía de ionización más baja en cada fila, y los gases nobles muestran la más alta. Existen ciertas irregularidades en esta tendencia que explicaremos un poco más adelante.
2. Dentro de cada columna (grupo) de la tabla, la energía de ionización generalmente disminuye cuando aumenta el número atómico. Por ejemplo, las energías de ionización de los gases nobles siguen el orden $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$.
3. Los elementos del bloque s y p muestran un mayor intervalo de valores de I_1 que los metales de transición. En general, las energías de ionización de los metales de transición aumentan con lentitud conforme nos movemos de izquierda a derecha en un periodo. Los metales del bloque f , los cuales no aparecen en la figura 7.11, también muestran sólo una pequeña variación en los valores de I_1 .

Las tendencias periódicas de las primeras energías de ionización de los elementos de los bloques s y p se ilustran en la figura 7.12.

En general, los átomos más pequeños tienen energías de ionización más altas. Los mismos factores que influyen en el tamaño atómico tienen también influencia sobre las energías de ionización. La energía necesaria para eliminar un electrón de la capa ocupada más externa depende tanto de la carga nuclear efectiva como de la distancia promedio entre el electrón y el núcleo. Un incremento en la carga nuclear efectiva o una disminución en la distancia desde el núcleo aumenta la atracción entre el electrón y el núcleo. Cuando esta atracción aumenta, es más difícil eliminar

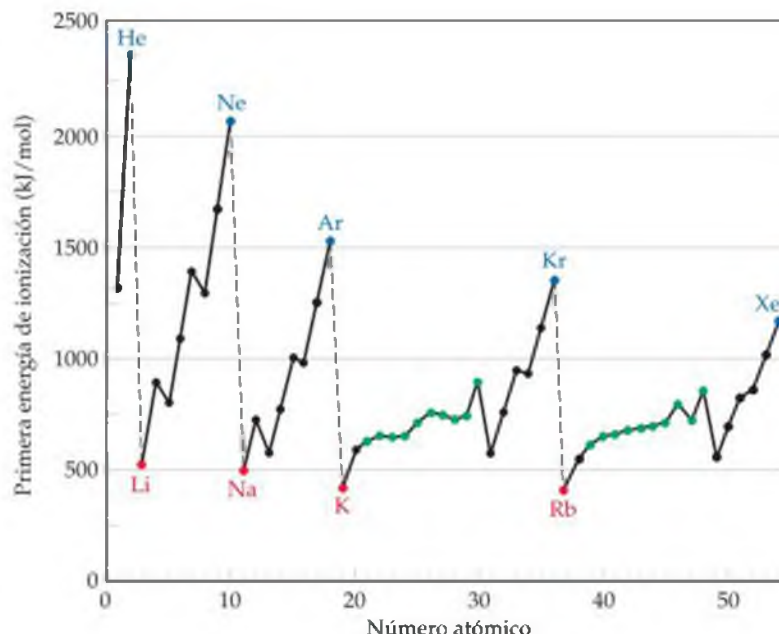
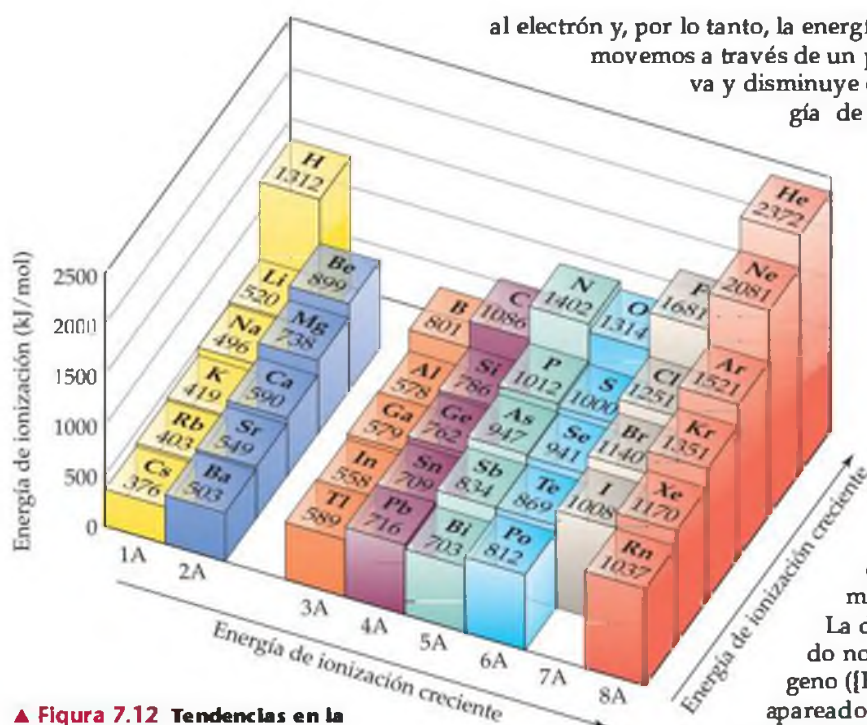
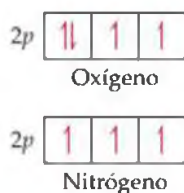


Figura 7.11 Primera energía de ionización en función del número atómico. Los puntos rojos indican el comienzo de un periodo (metales alcalinos), los puntos azules marcan el final de un periodo (gases nobles) y los puntos negros indican los elementos de los bloques s y p , mientras que los puntos verdes se utilizan para representar a los metales de transición.



▲ **Figura 7.12** Tendencias en la primera energía de ionización. Primeras energías de ionización para los elementos de los bloques s y p de los primeros seis periodos. La energía de ionización por lo general aumenta de izquierda a derecha, y disminuye de arriba hacia abajo. La energía de ionización del astato no ha sido determinada.



▲ **Figura 7.13** Llenado del orbital 2p en los casos del nitrógeno y oxígeno. La presencia de un cuarto electrón en los orbitales 2p del oxígeno da lugar a una repulsión adicional asociada con la colocación de dos electrones en un solo orbital. Esta repulsión es la responsable de la baja primera energía de ionización del oxígeno.

al electrón y, por lo tanto, la energía de ionización se incrementa. Conforme nos movemos a través de un periodo, se incrementa la carga nuclear efectiva y disminuye el radio atómico, lo que ocasiona que la energía de ionización aumente. Sin embargo, cuando descendemos en un grupo, el radio atómico aumenta, mientras que la carga nuclear efectiva casi no cambia. Por lo tanto, la atracción entre el núcleo y el electrón disminuye, ocasionando que la energía de ionización disminuya.

Las irregularidades dentro de un periodo dado son un tanto sutiles, pero se explican con facilidad. Por ejemplo, la disminución de la energía de ionización del berilio ($[\text{He}]2s^2$) al boro ($[\text{He}]2s^22p^1$), mostrada en las figuras 7.11 y 7.12, se debe a que el tercer electrón de valencia del B debe ocupar la subcapa 2p, la cual está vacía en el caso del Be. Recuerde que, como explicamos antes, la subcapa 2p tiene mayor energía que la subcapa 2s (Figura 6.23). La disminución de la energía de ionización cuando nos movemos del nitrógeno ($[\text{He}]2s^22p^3$) al oxígeno ($[\text{He}]2s^22p^4$) se debe a la repulsión de electrones apareados en la configuración p^4 , como muestra la figura 7.13. Recuerde que de acuerdo con la regla de Hund, cada electrón de la configuración p^3 se encuentra en un orbital p distinto, lo cual disminuye al mínimo las repulsiones electrón-electrón entre los tres electrones 2p. (Sección 6.8)

■ EJERCICIO RESUELTO 7.6 Tendencias periódicas de la energía de ionización

Consulte la tabla periódica y acomode los siguientes átomos en orden de primera energía de ionización creciente: Ne, Na, P, Ar, K.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Tenemos los símbolos químicos de cinco elementos. Para ordenarlos de acuerdo con la primera energía de ionización creciente, debemos ubicar cada elemento en la tabla periódica. Después podemos utilizar sus posiciones relativas y las tendencias de las primeras energías de ionización para predecir su orden.

Resolución: La energía de ionización aumenta cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, y disminuye cuando nos movemos de arriba hacia abajo de un grupo. Como el Na, P y Ar se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, esperamos que la I_1 varíe en el orden $\text{Na} < \text{P} < \text{Ar}$.

Como el Ne se encuentra arriba del Ar en el grupo 8A, esperamos que el Ne tenga la primera energía de ionización más grande: $\text{Ar} < \text{Ne}$. De forma similar, el K es el metal alcalino que se encuentra justo debajo del Na en el grupo 1A, por lo que esperamos que la I_1 del K sea menor que la del Na: $\text{K} < \text{Na}$.

A partir de estas observaciones, concluimos que las energías de ionización tienen el siguiente orden



Comprobación: Los valores que aparecen en la figura 7.12 confirman esta predicción.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál tiene la primera energía de ionización más baja: B, Al, C o Si? ¿Cuál tiene la primera energía de ionización más alta?

Respuesta: El Al tiene la más baja, y el C la más alta.

Configuraciones electrónicas de iones

Cuando se eliminan electrones de un átomo para formar un catión, siempre se eliminan primero los que se encuentran en los orbitales ocupados con el mayor

número cuántico principal, n . Por ejemplo, cuando al átomo de litio ($1s^2 2s^1$) se le separa un electrón, el que se elimina es el $2s^1$:



Asimismo, cuando se eliminan dos electrones del Fe ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$), los electrones que se eliminan son los $4s^2$:



Si se elimina un electrón adicional, y se forma Fe^{3+} , ahora proviene de un orbital $3d$, porque todos los orbitales con $n = 4$ están vacíos:

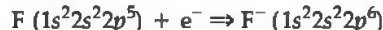


Podría parecer extraño eliminar los electrones $4s$ antes que los electrones $3d$ durante la formación de cationes de metales de transición. Después de todo, al escribir las configuraciones electrónicas, agregamos los electrones $4s$ antes que los $3d$. Sin embargo, cuando escribimos configuraciones electrónicas de átomos, seguimos un proceso imaginario en el que nos movemos a través de la tabla periódica de un elemento a otro. Al hacerlo, añadimos un electrón a un orbital y un protón al núcleo para cambiar la identidad del elemento. En la ionización, no invertimos este proceso, debido a que sólo se eliminan electrones, no protones.

Si hay más de una subcapa ocupada para un valor dado de n , primero se eliminan los electrones del orbital con el valor más alto de l . Por ejemplo, un átomo de estaño pierde sus electrones $5p$ antes que sus electrones $5s$:



Cuando se añaden electrones a un átomo para formar un anión, éstos se añaden al orbital vacío o parcialmente lleno con el menor valor de n . Por ejemplo, cuando se añade un electrón a un átomo de flúor para formar el ion F^- , el electrón entra en el único lugar desocupado que queda en la subcapa $2p$:



PIÉNSELO UN POCO

El Cr^{3+} y el V^{2+} , ¿tendrían las mismas configuraciones electrónicas?

■ EJERCICIO RESUELTO 7.7 | Configuraciones electrónicas de iones

Escriba la configuración electrónica del (a) Ca^{2+} , (b) Co^{3+} y (c) S^{2-} .

SOLUCIÓN

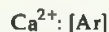
Análisis y estrategia: Se nos pide escribir las configuraciones electrónicas de tres iones. Para hacerlo, primero escribimos la configuración electrónica del átomo del que se originan. Después eliminamos los electrones para formar cationes, o añadimos electrones para formar aniones. Primero eliminamos electrones de los orbitales que tienen el mayor valor de n . Éstos se añaden a los orbitales vacíos o parcialmente llenos que tienen el menor valor de n .

Resolución:

(a) El calcio (número atómico 20) tiene la configuración electrónica



Para formar un ion $2+$, debemos eliminar los dos electrones externos, generando un ion isoelectrónico con el Ar:



(b) El cobalto (número atómico 27) tiene la configuración electrónica



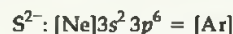
Para formar un ion $3+$, debemos eliminar tres electrones. Como explicamos antes de este ejercicio, los electrones $4s$ se eliminan antes que los electrones $3d$. Como resultado, la configuración electrónica del Co^{3+} es



(c) El azufre (número atómico 16) tiene la configuración electrónica



Para formar un ion $2-$, debemos agregar dos electrones. Hay espacio para dos electrones adicionales en los orbitales $3p$. Por lo tanto, la configuración electrónica del ion S^{2-} es



Comentario: Recuerde que muchos de los iones comunes de los elementos de los bloques s y p , como el Ca^{2+} y S^{2-} , tienen el mismo número de electrones que el gas noble más cercano. ∞ (Sección 2.7)

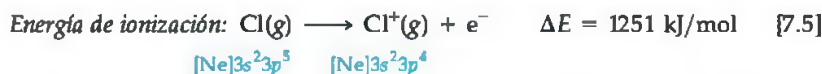
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la configuración electrónica de (a) Ga^{3+} , (b) Cr^{3+} y (c) Br^- .

Respuestas: (a) $[\text{Ar}]3d^{10}$, (b) $[\text{Ar}]3d^3$, (c) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6 = [\text{Kr}]$.

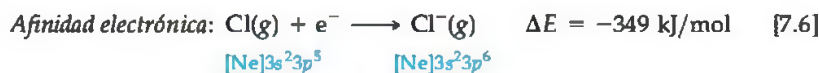
7.5 AFINIDADES ELECTRÓNICAS

La primera energía de ionización de un átomo es una medida del cambio de energía asociado con la eliminación de un electrón del átomo para formar un ion con carga positiva. Por ejemplo, la primera energía de ionización del Cl(g) , 1251 kJ/mol, es el cambio de energía asociado con el proceso



El valor positivo de la energía de ionización significa que se debe proporcionar energía al átomo para eliminar el electrón.

Además, la mayoría de los átomos pueden ganar electrones para formar iones con carga negativa. El cambio de energía que ocurre cuando un electrón se añade a un átomo gaseoso se conoce como **afinidad electrónica**, ya que mide la atracción, o *afinidad*, del átomo por el electrón añadido. En la mayoría de los átomos, se libera energía cuando se añade un electrón. Por ejemplo, la adición de un electrón a un átomo de cloro se ve acompañada por un cambio de energía de -349 kJ/mol, el signo negativo indica que se libera energía durante el proceso. Por lo tanto, decimos que la afinidad electrónica del Cl es -349 kJ/mol.*



Es importante comprender la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica: la energía de ionización mide la facilidad con que un átomo *pierde* un electrón, mientras que la afinidad electrónica mide la facilidad con que un átomo *gana* un electrón.

Cuanta mayor sea la atracción entre un átomo dado y un electrón añadido, más negativa será la afinidad electrónica del átomo. En el caso de algunos elementos, como los gases nobles, la afinidad electrónica tiene un valor positivo, lo que significa que el anión tiene mayor energía que el átomo y el electrón por separado:



El hecho de que la afinidad electrónica sea un número positivo significa que un electrón no se unirá a un átomo de Ar; el ion Ar^- es inestable y no se forma.

*En el caso de la afinidad electrónica se utilizan dos convenciones de signos. En la mayoría de los libros básicos, incluyendo a éste, se utiliza la convención de signos termodinámicos: un signo negativo indica que la adición de un electrón es un proceso exotérmico, como en la afinidad electrónica dada para el cloro, -349 kJ/mol. Sin embargo, a lo largo de los años la afinidad electrónica se ha definido como la energía liberada cuando se agrega un electrón a un átomo o ion en estado gaseoso. Como se liberan 349 kJ/mol cuando se agrega un electrón al Cl(g) , la afinidad electrónica con esta convención sería de $+349$ kJ/mol.

La figura 7.14 ► muestra las afinidades electrónicas de los elementos que se encuentran en los bloques *s* y *p*, en los primeros cinco periodos de la tabla periódica. Observe que, cuando nos movemos a través de la tabla periódica, las tendencias en la afinidad electrónica no son tan evidentes como eran en el caso de la energía de ionización. Los halógenos, a los que sólo les falta un electrón para tener una subcapa *p* llena, tienen las afinidades electrónicas más negativas. Al ganar un electrón, un átomo de un halógeno forma un ion negativo estable que tiene una configuración de gas noble (Ecuación 7.6). Sin embargo, para agregar un electrón a un gas noble es necesario que el electrón se encuentre en una subcapa vacía de mayor energía del átomo neutro (Ecuación 7.7). Como el hecho de ocupar una subcapa de mayor energía es muy poco favorable energéticamente, la afinidad electrónica es sumamente positiva. Las afinidades electrónicas del Be y Mg son positivas por la misma razón; el electrón añadido residiría en una subcapa previamente vacía *p*, de mayor energía.

Las afinidades electrónicas del grupo de elementos 5A (N, P, As, Sb) también son interesantes. Como estos elementos tienen subcapas *p* semillenas, el electrón añadido debe colocarse en un orbital que ya está ocupado, lo que da como resultado repulsiones electrón-electrón más fuertes. Como consecuencia, estos elementos tienen afinidades electrónicas positivas (N), o menos negativas que sus vecinos a la izquierda (P, As, Sb). Recuerde que en la sección 7.4, vimos una discontinuidad en las tendencias periódicas regulares para la primera energía de ionización que se debe a la misma razón.

Las afinidades electrónicas no cambian demasiado cuando descendemos en un grupo. Por ejemplo, considere las afinidades electrónicas de los halógenos (Figura 7.14). En el caso del F, el electrón añadido entra en un orbital *2p*, en el caso del Cl en un orbital *3p*, en el del Br en un orbital *4p*, y así sucesivamente. Por lo tanto, conforme nos movemos del F al I, la distancia promedio entre el electrón añadido y el núcleo aumenta continuamente, lo que ocasiona que la atracción electrón-núcleo disminuya. Sin embargo, el orbital que contiene el electrón más externo está cada vez más disperso, por lo que, cuando nos movemos del F al I, las repulsiones electrón-electrón también se reducen. Como resultado, la reducción de la atracción electrón-núcleo se contrarresta con la reducción de las repulsiones electrón-electrón.

H -73						He > 0	
Li -60	Be > 0						
Na -53	Mg > 0						
K -48	Ca -2						
Rb -47	Sr -5						
1A	2A						
		B -27	C -122	N > 0	O -141	F -328	Ne > 0
		Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar > 0
		Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr > 0
		In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe > 0
		3A	4A	5A	6A	7A	8A

▲ **Figura 7.14 Afinidad electrónica.**

Afinidades electrónicas en kJ/mol para los elementos de los bloques *s* y *p* en los primeros cinco periodos de la tabla periódica. Entre más negativa sea la afinidad electrónica, mayor será la atracción del átomo por un electrón. Una afinidad electrónica > 0 indica que el ion negativo tiene mayor energía que el átomo y el electrón por separado.

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que se le pide un valor para la primera energía de ionización de un ion $\text{Cl}^-(g)$. ¿Cuál es la relación entre esta cantidad y la afinidad electrónica del $\text{Cl}(g)$?

7.6 METALES, NO METALES Y METALOIDES

Los conceptos de radios atómicos, energías de ionización y afinidades electrónicas son propiedades de los átomos individuales. Sin embargo, con excepción de los gases nobles, ninguno de los elementos existe en la naturaleza como átomos individuales. Para comprender un poco mejor las propiedades de los elementos, también debemos analizar las tendencias periódicas en las propiedades de grandes grupos de átomos.

Los elementos pueden agruparse ampliamente en las categorías de metales, no metales y metaloides. (Sección 2.5) Esta clasificación aparece en la figura 7.15 ►. Aproximadamente tres cuartos de los elementos son metales, y están situados en las secciones izquierda y media de la tabla. Los no metales se encuentran

		Carácter metálico creciente																	
Carácter metálico creciente	1A 1	2A 2																	8A 18
	1 H																		2 He
	3 Li	4 Be																	10 Ne
	11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10		1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	18 Ar		
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116		118		

TABLA 7.3 ■ Propiedades características de los metales y los no metales

Metales	No metales
Tienen un acabado brillante; diferentes colores, aunque la mayoría son plateados	No tienen brillo; diferentes colores
Los sólidos son maleables y dúctiles	Los sólidos son generalmente quebradizos; algunos son duros y otros blandos
Son buenos conductores del calor y la electricidad	Son malos conductores del calor y la electricidad
La mayoría de los óxidos metálicos son sólidos iónicos que son básicos	La mayoría de los óxidos no metálicos son sustancias moleculares que forman disoluciones ácidas
Tienden a formar cationes en disoluciones acuosas	Tienden a formar aniones u oxianiones en disoluciones acuosas



▲ **Figura 7.16** El brillo de los metales. Los objetos metálicos se reconocen fácilmente por su acabado brillante característico.

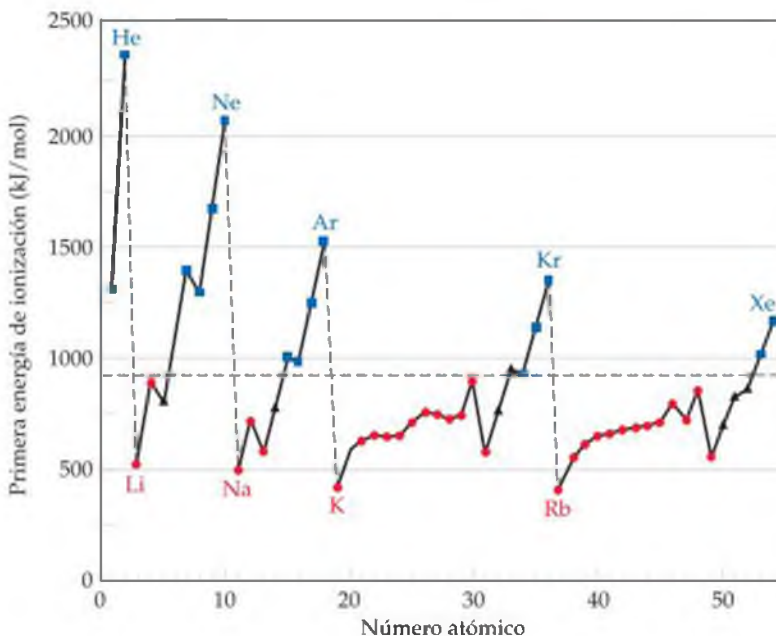
en la esquina superior derecha, y los metaloides están entre los metales y los no metales. El hidrógeno, que se encuentra en la esquina superior izquierda, es un no metal. Es por esto que lo separamos del resto de los elementos del grupo 1A en la figura 7.15 insertando un espacio entre el cuadro del H y el cuadro del Li. Algunas de las propiedades distintivas de los metales y los no metales aparecen resumidas en la tabla 7.3 ▲.

En cuanto mayores propiedades físicas y químicas de metales presente un elemento, mayor es su **carácter metálico**. Como se indicó en la figura 7.15, el carácter metálico por lo general aumenta conforme descendemos en un grupo de la tabla periódica, y aumenta cuando nos movemos de izquierda a derecha en un periodo. Ahora analicemos las relaciones cercanas que existen entre las configuraciones electrónicas y las propiedades de los metales, no metales y metaloides.

Metales

La mayoría de los elementos metálicos presentan un acabado brillante que asociamos con los metales (Figura 7.16 ◀). Los metales conducen el calor y la electricidad. En general, son maleables (se pueden golpear hasta formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden estirar para formar alambres). Todos son sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio (punto de fusión = $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$), el cual es líquido. Dos metales funden a una temperatura ligeramente superior a la ambiente, el cesio a $28.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el galio a $29.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el otro extremo, muchos metales funden a temperaturas muy elevadas. Por ejemplo, el cromo funde a $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los metales suelen tener energías de ionización bajas y, por lo tanto, tienden a formar iones positivos con relativa facilidad. Como resultado, los metales se oxidan (pierden electrones) cuando experimentan reacciones químicas. Este hecho se ilustra en la figura 7.17 ▼, donde se comparan las primeras energías de ionización de los metales,



no metales y metaloides. De entre las propiedades atómicas fundamentales (radio, configuración electrónica, afinidad electrónica, y así sucesivamente), la primera energía de ionización es el mejor indicador de si un elemento se comportará como un metal o como un no metal. En la sección 4.4 explicamos la relativa facilidad de oxidación de los metales comunes. Como vimos ahí, muchos metales son oxidados por una variedad de sustancias comunes, incluido el O_2 y los ácidos.

◀ **Figura 7.17** Comparación de las primeras energías de ionización de los metales y los no metales. Los valores de la primera energía de ionización de los metales están marcadamente por debajo de los correspondientes a los no metales. Los círculos rojos corresponden a elementos metálicos, los cuadrados azules a los no metales y los triángulos negros a los metaloides. La línea punteada que aparece a los 925 kJ/mol separa a los metales de los no metales.

1A	2A	Metales de transición										3A	4A	5A	6A	7A	8A
H ⁺																H ⁻	
Li ⁺														N ³⁻	O ²⁻	F ⁻	
Na ⁺	Mg ²⁺											Al ³⁺		P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻	
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺ V ⁴⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Co ²⁺ Co ³⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺ Cu ²⁺	Zn ²⁺				Se ²⁻	Br ⁻	
Rb ⁺	Sr ²⁺									Pd ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺		Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺	Te ²⁻	I ⁻
Cs ⁺	Ba ²⁺									Pt ²⁺	Au ⁺ Au ³⁺	Hg ²⁺ Hg ²⁺		Pb ²⁺ Pb ⁴⁺	Bi ³⁺ Bi ⁵⁺		

▲ **Figura 7.18 Estados de oxidación representativos.** Estados de oxidación que se observan en los compuestos iónicos, incluidos algunos ejemplos de estados de oxidación más altos adoptados por los metales del bloque p. Observe que la línea escalonada que divide a los metales de los no metales también separa a los cationes de los aniones.

La figura 7.18 ▲ muestra los estados de oxidación de algunos iones representativos, tanto de metales como de no metales. Como vimos en la sección 2.7, la carga de cualquier ion metálico alcalino siempre es 1+, y la de cualquier metal alcalinotérreo siempre es 2+, en sus compuestos. En el caso de los átomos que pertenecen a cualquiera de estos grupos, los electrones externos *s* son fáciles de perder, y obtienen una configuración electrónica de gas noble. En el caso de los metales que pertenecen a grupos con orbitales *p* parcialmente ocupados (Grupos 3A-7A), los cationes observados se forman perdiendo sólo los electrones externos *p* (como el Sn²⁺), o los electrones externos *s* y *p* (como el Sn⁴⁺). La carga de los iones de metales de transición no sigue un patrón evidente. Una de las principales características de los metales de transición es su capacidad de formar más de un ion positivo. Por ejemplo, el hierro puede ser 2+ en algunos compuestos y 3+ en otros.

PIÉNSELO UN POCO

De acuerdo con las tendencias periódicas que explicamos en este capítulo, ¿puede ver una relación general entre las tendencias del carácter metálico y las de la energía de ionización?

Los compuestos de metales con no metales tienden a ser sustancias iónicas. Por ejemplo, la mayoría de los óxidos y halogenuros metálicos son sólidos iónicos. Para ilustrar esto tenemos la reacción entre el metal níquel y el oxígeno que produce óxido de níquel, un sólido iónico que contiene iones Ni²⁺ y O²⁻:



Los óxidos son muy importantes por la gran abundancia de oxígeno en nuestro ambiente.

La mayoría de los óxidos metálicos son básicos. Aquellos que se disuelven en agua reaccionan para formar hidróxidos metálicos, como en los siguientes ejemplos:

Óxido metálico + agua $\longrightarrow$ hidróxido metálico



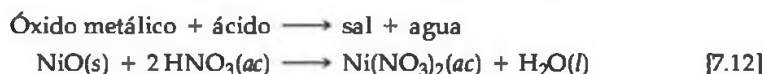
La basicidad de los óxidos metálicos se debe al ion óxido, el cual reacciona con agua de acuerdo con la ecuación iónica neta



► **Figura 7.19** Los óxidos metálicos reaccionan con ácidos. (a) Óxido de níquel(II) (NiO), ácido nítrico (HNO₃) y agua. (b) El NiO es insoluble en agua, pero reacciona con HNO₃ para dar una disolución verde de la sal Ni(NO₃)₂.



Los óxidos metálicos también demuestran su basicidad reaccionando con ácidos para formar una sal más agua, como muestra la figura 7.19 ▲:



En contraste, pronto veremos que los óxidos no metálicos son ácidos que se disuelven en agua para formar disoluciones ácidas, y que reaccionan con bases para formar sales.

■ EJERCICIO RESUELTO 7.8 | Óxidos metálicos

(a) ¿Esperaría que el óxido de escandio fuera un sólido, líquido o gas, a temperatura ambiente? (b) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de óxido de escandio con ácido nítrico.

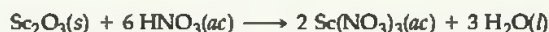
SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Se nos pregunta sobre una propiedad física del óxido de escandio (su estado a temperatura ambiente), y sobre una propiedad química (cómo reacciona con ácido nítrico).

Resolución:

(a) Como el óxido de escandio es el óxido de un metal, esperaríamos que fuera un sólido iónico. De hecho lo es, con un punto de fusión muy alto de 2485 °C.

(b) En sus compuestos, el escandio tiene una carga 3+, Sc³⁺; el ion óxido es O²⁻. Como consecuencia, la fórmula del óxido de escandio es Sc₂O₃. Los óxidos metálicos tienden a ser básicos y, por lo tanto, a reaccionar con ácidos para formar una sal más agua. En este caso, la sal es nitrato de escandio, Sc(NO₃)₃. La ecuación química balanceada es



■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre el óxido de cobre(II) y el ácido sulfúrico.

Respuesta: $\text{CuO(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow \text{CuSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)}$.

▼ **Figura 7.20** La diversidad de los no metales. Los elementos no metálicos tienen apariencias muy diversas. Aquí aparecen (en el sentido de las manecillas del reloj, a partir de la esquina superior izquierda) el azufre, bromo, fósforo, yodo y carbono.



No metales

Los no metales varían mucho en su apariencia (Figura 7.20 ◀). No son brillantes y en general son malos conductores del calor y la electricidad. Sus puntos de fusión son más bajos que los correspondientes a los metales (aunque el diamante, una forma del carbono, funde a 3570 °C). En condiciones ordinarias, existen siete no metales como moléculas diatómicas. Cinco de ellos son gases (H₂, N₂, O₂, F₂ y Cl₂), uno es un líquido (Br₂) y uno es un sólido volátil (I₂). Si excluimos a los gases nobles, los no metales restantes son sólidos que pueden ser duros, como el diamante, o blandos, como el azufre.

Debido a sus afinidades electrónicas, los no metales tienden a ganar electrones cuando reaccionan con metales. Por ejemplo, la reacción del aluminio con bromo produce bromuro de aluminio, un compuesto iónico que contiene el ion aluminio, Al^{3+} , y el ion bromuro, Br^- :



Un no metal generalmente ganará suficientes electrones para llenar su subcapa más externa ocupada p , para dar una configuración electrónica de gas noble. Por ejemplo, el átomo de bromo gana un electrón para llenar su subcapa $4p$:



Los compuestos formados por completo por no metales son generalmente sustancias moleculares. Por ejemplo, los óxidos, halógenuros e hidruros de no metales son sustancias moleculares que tienden a ser gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión a temperatura ambiente.

La mayoría de los óxidos no metálicos son ácidos; aquellos que se disuelven en agua reaccionan para formar ácidos, como en los ejemplos siguientes:

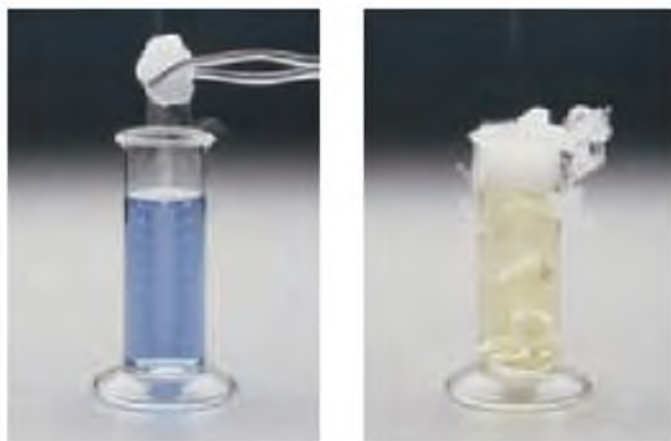


La reacción de dióxido de carbono con agua (Figura 7.21 ♥) explica la acidez del agua carbonatada y, hasta cierto punto, la del agua de lluvia. Como el azufre está presente en el aceite y el carbón (hulla), la combustión de estos combustibles comunes produce dióxido de azufre y trióxido de azufre. Estas sustancias se disuelven en agua para producir *lluvia ácida*, un problema de contaminación importante en muchas partes del mundo. Como los ácidos, la mayoría de los óxidos no metálicos se disuelven en disoluciones básicas para formar una sal más agua:



PIÉNSELO UN POCO

Un compuesto ACl_3 (A es un elemento) tiene un punto de fusión de -112°C . ¿Esperaría que el compuesto fuera una sustancia molecular o iónica? Si se le dijera que el elemento A es escandio (Sc) o fósforo (P), ¿cuál pensaría que sería la opción más probable?



(a)

(b)

◀ **Figura 7.21** Reacción de CO_2 con agua. (a) El agua se ha hecho ligeramente básica y contiene unas cuantas gotas de azul de bromotimol, un indicador ácido-base que es azul en disoluciones básicas. (b) Cuando se agrega un pedazo de dióxido de carbono sólido, $\text{CO}_2(s)$, el color cambia a amarillo, lo que indica que se trata de una disolución ácida. El humo se debe a las gotas de agua en el aire que se condensan por medio del gas CO_2 frío.

EJERCICIO RESUELTO 7.9 Óxidos no metálicos

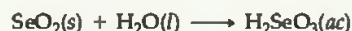
Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones de dióxido de selenio sólido con (a) agua, (b) hidróxido de sodio acuoso.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Primero vemos que el selenio (Se) es un no metal. Por lo tanto, debemos escribir ecuaciones químicas para la reacción de un óxido no metálico, primero con agua y luego con una base, NaOH. Los óxidos no metálicos son ácidos y reaccionan con agua para formar un ácido, y con bases para formar una sal y agua.

Resolución:

(a) El dióxido de selenio es SeO_2 . Su reacción con agua es como la del dióxido de carbono (Ecuación 7.14):



No importa que el SeO_2 sea un sólido y el CO_2 un gas en condiciones ambiente; el punto es que ambos son óxidos no metálicos solubles en agua.

(b) La reacción con hidróxido de sodio es como la reacción resumida por la ecuación 7.16:

**EJERCICIO DE PRÁCTICA**

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de hexóxido de tetrafósforo con agua.

Respuesta: $\text{P}_4\text{O}_6(s) + 6 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_3(ac)$.



▲ **Figura 7.22 Silicio elemental.**

El silicio es un ejemplo de un metaloide. Aunque parece un metal, el silicio es quebradizo y no es un buen conductor del calor y la electricidad, comparado con los metales. Cristales grandes de silicio son cortados en obleas delgadas para utilizarlas en circuitos integrados.

▼ **Figura 7.23 Metales alcalinos.**

El sodio y los demás metales alcalinos son lo suficientemente blandos para cortarlos con una navaja. La superficie metálica brillante rápidamente se opaca cuando el metal reacciona con el oxígeno del aire.

**Metaloideos**

Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales. Pueden tener *algunas* propiedades metálicas características pero carecer de otras. Por ejemplo, el silicio *parece* un metal (Figura 7.22 ◀), pero es quebradizo en lugar de maleable y no conduce el calor y la electricidad tan bien como los metales. Los compuestos de metaloides pueden tener características de los compuestos metálicos o no metálicos, según el compuesto específico.

Varios metaloides, en especial el silicio, son semiconductores eléctricos y son los principales elementos utilizados en la fabricación de circuitos integrados y chips de computadoras. Una de las razones por la que los metaloides como el silicio pueden utilizarse en circuitos integrados es el hecho de que su conductividad eléctrica es intermedia entre los metales y los no metales. El silicio muy puro es un aislante eléctrico, pero su conductividad puede aumentar considerablemente por la adición de impurezas específicas (dopantes). Esta modificación proporciona un mecanismo para controlar la conductividad eléctrica a través del manejo de la composición química. Retomaremos este tema en el capítulo 12.

7.7 TENDENCIAS DE GRUPO DE LOS METALES ACTIVOS

Nuestra explicación sobre radio atómico, energía de ionización, afinidad electrónica y carácter metálico nos da una idea de la forma en que podemos utilizar la tabla periódica para organizar y recordar hechos. Como hemos visto, los elementos de un grupo poseen similitudes generales. Sin embargo, también existen tendencias cuando nos movemos a través de un grupo. En esta sección utilizaremos la tabla periódica y nuestro conocimiento sobre configuraciones electrónicas para analizar la química de los **metales alcalinos** (Grupo 1A) y de los **metales alcalinotérreos** (Grupo 2A).

Grupo 1A: los metales alcalinos

Los metales alcalinos son sólidos metálicos blandos (Figura 7.23 ◀). Todos tienen propiedades metálicas características como brillo metálico plateado y altas conductividades térmicas y eléctricas. El nombre *alcalino* proviene de la palabra árabe que significa “cenizas”. Muchos compuestos del sodio y el potasio, dos metales alcalinos, fueron aislados de las cenizas de la madera por los primeros químicos.

TABLA 7.4 ■ Algunas propiedades de los metales alcalinos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Litio	[He]2s ¹	181	0.53	1.34	520
Sodio	[Ne]3s ¹	98	0.97	1.54	496
Potasio	[Ar]4s ¹	63	0.86	1.96	419
Rubidio	[Kr]5s ¹	39	1.53	2.11	403
Cesio	[Xe]6s ¹	28	1.88	2.25	376

El sodio y el potasio son relativamente abundantes en la corteza terrestre, en el agua de mar y en los sistemas biológicos. Todos tenemos iones sodio en nuestro cuerpo. Sin embargo, ingerir demasiado sodio puede ocasionar una elevación de la presión sanguínea. El potasio también es predominante en nuestro cuerpo; una persona de 140 libras contiene aproximadamente 130 g de potasio, en forma de iones K⁺ en los fluidos intracelulares. Las plantas necesitan al potasio para crecer y desarrollarse (Figura 7.24 ▶).

Algunas de las propiedades físicas y químicas de los metales alcalinos aparecen en la tabla 7.4 ▲. Los elementos tienen densidades y puntos de fusión bajos, y estas propiedades varían de forma bastante regular de acuerdo con el aumento en el número atómico. También podemos ver algunas de las tendencias usuales cuando descendemos por el grupo, como el aumento del radio atómico y la disminución de la primera energía de ionización. En cada periodo de la tabla periódica, los metales alcalinos tienen el valor más bajo de I_1 (Figura 7.11), lo cual refleja la relativa facilidad con la que puede eliminarse su electrón externo *s*. Como resultado, los metales alcalinos son muy reactivos, ya que pierden con facilidad un electrón para formar iones con carga 1+. ∞ (Sección 4.4)

Los metales alcalinos sólo se presentan en la naturaleza como compuestos. Los metales se combinan directamente con la mayoría de los no metales. Por ejemplo, reaccionan con el hidrógeno para formar hidruros y con el azufre para formar sulfuros:



El símbolo M de las ecuaciones 7.17 y 7.18 representa cualquiera de los metales alcalinos. En los hidruros de los metales alcalinos (LiH, NaH, y así sucesivamente), el hidrógeno se presenta como H⁻, conocido como **ion hidruro**. Este ion, el cual es un átomo de hidrógeno que ha *ganado* un electrón, es diferente del ion hidrógeno, H⁺, que se forma cuando un átomo de hidrógeno *pierde* su electrón.

Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua, para producir gas hidrógeno y una disolución de hidróxido de un metal alcalino:



Estas reacciones son muy exotérmicas. En muchos casos se genera suficiente calor para encender el H₂ y producir fuego o, en algunas ocasiones, incluso una explosión (Figura 7.25 ♥). Esta reacción es más violenta en el caso de los miembros



▲ Figura 7.24 Elementos en los fertilizantes. Los fertilizantes contienen grandes cantidades de potasio, fósforo y nitrógeno para satisfacer las necesidades de las plantas en crecimiento.



(a)

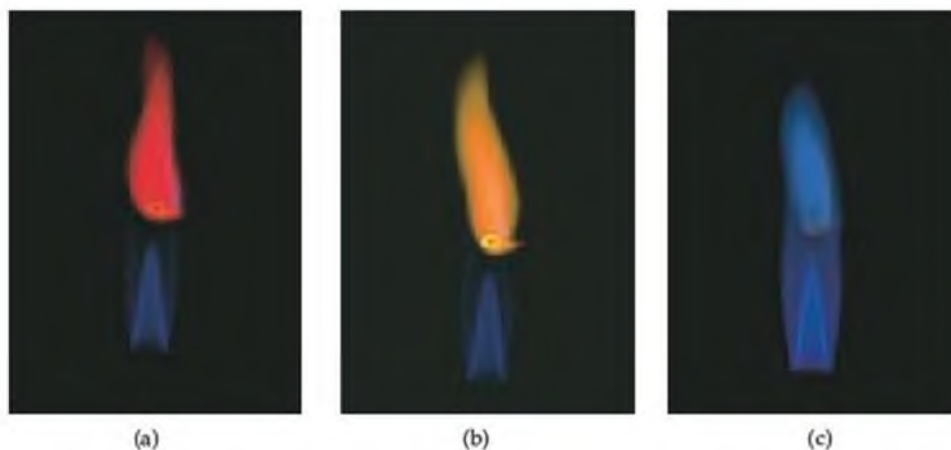
(b)

(c)

♥ Figura 7.25 Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua.

(a) La reacción del litio se hace evidente por el burbujeo del gas hidrógeno que libera. (b) La reacción del sodio es más rápida y es tan exotérmica que el gas hidrógeno producido arde en el aire. (c) El potasio reacciona casi de manera explosiva.

► **Figura 7.26 Prueba a la flama.**
(a) Li (rojo carmesí), (b) Na (amarillo)
y (c) K (lila).



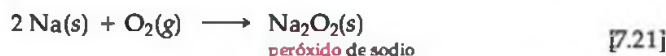
más pesados del grupo, lo que es congruente con la menor fuerza con que retienen su único electrón de valencia.

Las reacciones entre los metales alcalinos y el oxígeno son más complejas. Cuando el oxígeno reacciona con metales, por lo general se forman óxidos metálicos, los cuales contienen el ion O^{2-} . De hecho, el litio muestra esta reactividad:



Cuando se disuelven en agua, el Li_2O y otros óxidos metálicos solubles reaccionan con agua para formar iones hidróxido a partir de la reacción de iones O^{2-} con H_2O (Ecuación 7.11).

En contraste, los demás metales alcalinos reaccionan con oxígeno para formar *peróxidos* metálicos, los cuales contienen el ion O_2^{2-} . Por ejemplo, el sodio forma peróxido de sodio, Na_2O_2 .



El potasio, el rubidio y el cesio también forman compuestos que contienen el ion O_2^{2-} , al que llamamos *ion superóxido*. Por ejemplo, el potasio forma superóxido de potasio, KO_2 :



Debe saber que las reacciones que muestran las ecuaciones 7.21 y 7.22 son de cierto modo sorprendentes; en la mayoría de los casos, la reacción de oxígeno con un metal forma el óxido metálico.

Como es evidente en las ecuaciones 7.19 a 7.22, los metales alcalinos son extremadamente reactivos frente al agua y el oxígeno. Debido a esto, los metales se almacenan sumergidos en un hidrocarburo líquido, como el aceite mineral o el queroseno.

Aunque los iones de metales alcalinos son incoloros, cada uno emite un color característico cuando se coloca en una flama (Figura 7.26 ▲). Los iones de metales alcalinos se reducen a átomos metálicos gaseosos en la región central de la flama. La elevada temperatura de la flama excita entonces al electrón de valencia hacia un orbital de mayor energía, ocasionando que el átomo se encuentre en un estado excitado. Después el átomo emite energía en forma de luz visible cuando el electrón regresa al orbital de menor energía, y el átomo regresa a su estado basal. Por ejemplo, el sodio produce una flama amarilla debido a la emisión a 589 nm. Esta longitud de onda se produce cuando el electrón de valencia excitado cae de la subcapa 3p a la subcapa de menor energía 3s. La emisión amarilla característica del sodio es la base para las lámparas de vapor de sodio (Figura 7.27 ◀).



▲ **Figura 7.27 Luz proveniente del sodio.** Las lámparas de vapor de sodio, las cuales se utilizan en alumbrado comercial y de carreteras, tienen un brillo amarillo que se debe a la emisión de los átomos de sodio excitados.

PIÉNSELO UN POCO

El cesio metálico tiende a ser el más reactivo de los metales alcalinos estables (el francio, elemento número 87, es radiactivo y aún no se ha estudiado a profundidad). ¿Cuál de las propiedades *atómicas* del Cs es la más responsable de su gran reactividad?

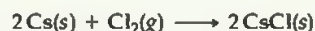
EJERCICIO RESUELTO 7.10 Reacciones de un metal alcalino

Escriba una ecuación balanceada que prediga la reacción del cesio metálico con (a) $\text{Cl}_2(\text{g})$, (b) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, (c) $\text{H}_2(\text{g})$.

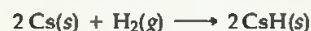
SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: El cesio es un metal alcalino (número atómico 55). Por lo tanto esperamos que su química sea dominada por la oxidación del metal a iones Cs^+ . Además, vemos que el Cs está muy abajo en la tabla periódica, lo que significa que estará entre los más activos de todos los metales y que, probablemente, reaccionará con las tres sustancias listadas.

Resolución: La reacción entre el Cs y el Cl_2 es una sencilla reacción de combinación entre los dos elementos, un metal y un no metal, para formar el compuesto iónico CsCl :



Por analogía con las ecuaciones 7.19 y 7.17, respectivamente, predecimos las reacciones del cesio con el agua y el hidrógeno, como se muestra a continuación:



Las tres reacciones son del tipo óxido-reducción donde el cesio forma un ion Cs^+ en el producto. Los iones cloruro (Cl^-), hidróxido (OH^-) e hidruro (H^-) son iones 1^- , lo que significa que los productos finales tienen una estequiometría 1:1 con el Cs^+ .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el metal potasio y el azufre elemental.

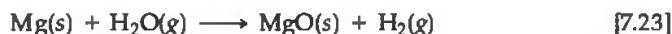
Respuesta: $2\text{K}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{K}_2\text{S}(\text{s})$.

Grupo 2A: los metales alcalinotérreos

Al igual que los metales alcalinos, todos los elementos del grupo 2A son sólidos a temperatura ambiente y tienen propiedades metálicas típicas, algunas de las cuales se presentan en la tabla 7.5 ▼. En comparación con los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos son más duros y más densos, y funden a temperaturas más elevadas.

Las primeras energías de ionización de los elementos alcalinotérreos son bajas, pero no son tan bajas como las de los metales alcalinos. Como consecuencia, los metales alcalinotérreos son menos reactivos que sus vecinos los metales alcalinos. Como vimos en la sección 7.4, la facilidad con la que los elementos pierden electrones disminuye cuando nos movemos a través de la tabla periódica de izquierda a derecha, y aumenta cuando descendemos un grupo. Por lo tanto, el berilio y el magnesio, los miembros más ligeros de los metales alcalinotérreos, son los menos reactivos.

La tendencia de reactividad creciente dentro del grupo se manifiesta por la forma en que los metales alcalinotérreos se comportan en presencia del agua. El berilio no reacciona con el agua ni con el vapor de agua, ni siquiera cuando se le calienta al rojo vivo. El magnesio reacciona lentamente con agua líquida y más fácilmente con vapor de agua para formar óxido de magnesio e hidrógeno:



El calcio y los elementos que se encuentran debajo de él reaccionan fácilmente con el agua a temperatura ambiente (aunque con más lentitud que los metales

TABLA 7.5 ■ Algunas propiedades de los metales alcalinotérreos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Berilio	$[\text{He}]2s^2$	1287	1.85	0.90	899
Magnesio	$[\text{Ne}]3s^2$	650	1.74	1.30	738
Calcio	$[\text{Ar}]4s^2$	842	1.55	1.74	590
Estroncio	$[\text{Kr}]5s^2$	777	2.63	1.92	549
Bario	$[\text{Xe}]6s^2$	727	3.51	1.98	503

Los iones de los metales alcalinos tienden a desempeñar una función poco interesante en la mayoría de las reacciones de la química general. Como vimos en la sección 4.2, todas las sales de los iones de los metales alcalinos son solubles, y los iones son espectadores en la mayoría de las reacciones acuosas (con excepción de las que involucran metales alcalinos en su forma elemental, como en las ecuaciones 7.17 a 7.22). Sin embargo, los iones de los metales alcalinos desempeñan una función importante en la fisiología humana. Por ejemplo, los iones sodio y potasio son los componentes principales del plasma sanguíneo y del fluido intracelular, respectivamente, en concentraciones promedio de 0.1 M. Estos electrolitos actúan como portadores de cargas vitales en la función celular normal. En el capítulo 20 veremos que estos iones también son dos de los iones principales involucrados en la regulación del corazón.

En contraste, el ion litio (Li^+) no tiene una función conocida en la fisiología humana normal. Sin embargo, desde el descubrimiento del litio en 1817, se ha pensado que las sales de este elemento poseen poderes curativos casi místicos. Incluso hay afirmaciones de que los iones litio eran un componente en las fórmulas de la "fuente de la juventud" antiguas. En 1927, C.L. Grigg comenzó a comercializar un refresco que contenía litio. El original pero extenso nombre de la bebida era "Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda", el cual pronto se cambió al más sencillo y conocido nombre Seven Up® (Figura 7.28 ▶).

Debido a las preocupaciones que sentía la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés, Food and Drug Administration), se eliminó el litio del Seven Up®, a principios de la década de 1950. Casi al mismo tiempo, los psiquiatras descubrieron que el ion litio tiene un efecto terapéutico notable sobre el desorden mental conocido como *desorden afectivo bipolar*, o *enfermedad maniaco-depresiva*. Más de 1 millón de estadounidenses padecen esta psicosis, con la que experimentan cambios de ánimo severos, desde una depresión profunda hasta euforia maniaca. El ion litio aminora estos cambios de ánimo y permite a los pacientes bipolares funcionar de forma más efectiva en la vida diaria.

La acción antipsicótica del Li^+ se descubrió por accidente a finales de la década de 1940 por el psiquiatra australiano John Cade cuando investigaba el uso del ácido úrico, un componente de la orina, para tratar la enfermedad maniaco-depresiva. Él administró el ácido a animales maníacos de laboratorio en la forma

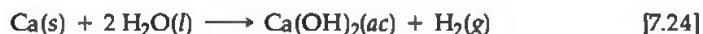
de su sal más soluble, urato de litio, y descubrió que muchos de los síntomas maníacos parecían desaparecer. Estudios posteriores mostraron que el ácido úrico no desempeña ninguna función en los efectos terapéuticos observados; en cambio, los aparentemente inocuos iones Li^+ , eran los responsables. Debido a que una sobredosis de litio puede ocasionar severos efectos secundarios en los humanos, incluyendo mal funcionamiento en los riñones y la muerte, las sales de litio no fueron aprobadas como fármacos antipsicóticos para su consumo en humanos hasta 1970. En la actualidad, el Li^+ se administra usualmente de manera oral en la forma de Li_2CO_3 , el cual es el componente activo de los fármacos prescritos como Eskalith®. Los fármacos con litio son efectivos en alrededor del 70% de los pacientes bipolares que lo toman.



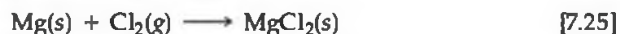
En esta época de diseño de fármacos avanzados y biotecnología, el sencillo ion litio sigue siendo el tratamiento más efectivo para este desorden psicológico destructivo. Es sorprendente que a pesar de la investigación intensas, los científicos aún no comprenden por completo la acción bioquímica del litio que da lugar a sus efectos terapéuticos. Debido a sus similitudes con el ion Na^+ , el ion Li^+ se incorpora al plasma sanguíneo, donde puede afectar el comportamiento de las células nerviosas y musculares. El ion Li^+ tiene un radio más pequeño que el ion Na^+ (Figura 7.8), por lo que su interacción con las moléculas de las células es de alguna manera distinta. Otros estudios indican que el Li^+ altera la función de ciertos neurotransmisores, lo cual podría ocasionar su efectividad como fármaco antipsicótico.

▲ **Figura 7.28 No más litio.** La bebida Seven Up® contenía en un principio citrato de litio, la sal de litio del ácido cítrico. Se aseguraba que el litio daba a la bebida beneficios para la salud, incluyendo "una abundancia de energía, entusiasmo, cutis más claro, cabello lustroso y ojos brillantes". El litio se eliminó de la bebida a principios de la década de 1950, casi al mismo tiempo en que se descubrió la acción antipsicótica del Li^+ .

alcalinos inmediatos a ellos en la tabla periódica), como muestra la figura 7.29 ◀. Por ejemplo, la reacción entre el calcio y el agua es



Las reacciones representadas en las ecuaciones 7.23 y 7.24 ilustran el patrón dominante en la reactividad de los elementos alcalinotérreos: tienden a perder sus dos electrones externos s , y a formar iones $2+$. Por ejemplo, el magnesio reacciona con cloro a temperatura ambiente para formar MgCl_2 y arde en el aire con un brillo deslumbrante en aire para producir MgO (Figura 3.5):



En presencia de O_2 , el metal magnesio está protegido de muchas sustancias químicas por un delgado recubrimiento superficial de MgO insoluble en agua. Por lo tanto, aun cuando el Mg se encuentra en una posición elevada de la serie de actividad ∞ (Sección 4.4), puede incorporarse en aleaciones estructurales ligeras que se utilizan en, por ejemplo, ruedas de automóviles. Los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) son incluso más reactivos que el magnesio con los no metales.



▲ **Figura 7.29 Disolución de calcio elemental.** El metal calcio reacciona con el agua para formar gas hidrógeno e hidróxido de calcio acuoso, $\text{Ca}(\text{OH})_2(ac)$.

Los iones alcalinotérreos más pesados emiten colores característicos cuando se calientan en una flama de alta temperatura. La flama producida por el calcio es de color rojo ladrillo, la del estroncio es rojo carmesí y la del bario es verde. Las sales de estroncio producen el color rojo brillante de los fuegos artificiales, y las sales de bario producen el color verde (Figura 7.30 ►).

Tanto el magnesio como el calcio son esenciales para los organismos vivos (Figura 2.24). El calcio es muy importante para el crecimiento y el mantenimiento de huesos y dientes (Figura 7.31 ►). En los humanos, el 99% del calcio se encuentra en el sistema óseo.



◀ **Figura 7.30 Despliegue de fuegos artificiales.** Los colores en el despliegue de los fuegos artificiales se originan por las emisiones características de los elementos, incluyendo los alcalinotérreos. En esta imagen el color rojo carmesí proviene del estroncio, mientras que el color verde proviene del bario.

PIÉNSELO UN POCO

Con frecuencia, el carbonato de calcio, CaCO_3 , se usa como suplemento del calcio dietario para la salud de los huesos. Aunque el $\text{CaCO}_3(s)$ es insoluble en agua (Tabla 4.1), se puede tomar oralmente para permitir la liberación de los iones de $\text{Ca}^{2+}(ac)$ al sistema muscular-óseo. ¿Por qué es éste el caso? [Sugerencia: recuerde las reacciones de los carbonatos metálicos que explicamos en la sección 4.3].

7.8 TENDENCIAS DE GRUPO DE NO METALES SELECTOS

Hidrógeno

El hidrógeno, el primer elemento de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^1$ y, por esta razón, su posición usual en la tabla periódica es arriba de los metales alcalinos. Sin embargo, el hidrógeno en realidad no pertenece a ningún grupo en particular. A diferencia de los metales alcalinos, el hidrógeno es un no metal que se presenta como un gas diatómico incoloro, $\text{H}_2(g)$, en casi todas las condiciones. No obstante, el hidrógeno puede ser metálico bajo presiones inmensas. Por ejemplo, se cree que el interior de los planetas Júpiter y Saturno consiste en un centro denso de roca y hielo rodeado por una gruesa capa de hidrógeno metálico. A su vez, el hidrógeno metálico está rodeado por una capa de hidrógeno molecular líquido que se transforma gradualmente en una mezcla de hidrógeno y helio gaseosos al acercarse cada vez más a la superficie. La misión del satélite Cassini-Huygens, lanzado en 1997, ha proporcionado una gran cantidad de información nueva respecto a Saturno y a su luna más grande, Titán, incluyendo sus composiciones químicas. La nave espacial orbitó por completo con éxito alrededor de Saturno en junio del 2004, y en enero del 2005 la prueba espacial Huygens descendió hacia la atmósfera de Titán (Figura 7.32 ►).

Debido a la completa ausencia de protección nuclear de su único electrón, la energía de ionización del hidrógeno, 1312 kJ/mol, es más del doble que la de cualquier metal alcalino (Figura 7.11). De hecho, la energía de ionización del hidrógeno se compara con los valores I_1 de otros no metales, tales como el oxígeno y el cloro. Como resultado, el hidrógeno no pierde su electrón de valencia tan fácilmente como los metales alcalinos. Mientras que los metales alcalinos ceden con facilidad su electrón de valencia a los no metales para formar compuestos iónicos, el hidrógeno comparte su electrón con los no metales y de esta manera forma compuestos moleculares. La reacción entre el hidrógeno y los no metales puede ser bastante exotérmica, como se hace evidente en la reacción de combustión entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua (Figura 5.13):



▲ **Figura 7.31 El calcio en el cuerpo.** Esta fotografía de rayos X muestra la estructura ósea de la mano humana. El mineral principal en los huesos y los dientes es la hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, en la cual el calcio está presente como Ca^{2+} .



▲ **Figura 7.32 Exploración de Saturno.** Esta vista panorámica de Saturno fue tomada desde la nave espacial Cassini. Desde esta perspectiva, Saturno protege a la nave espacial del brillo cegador del Sol.

También hemos visto (Ecuación 7.17) que el hidrógeno reacciona con metales activos para formar hidruros metálicos sólidos que contienen al ion hidruro, H^- . El hecho de que el hidrógeno puede ganar un electrón, ilustra que en realidad no es un miembro de la familia de los metales alcalinos. De hecho, en términos de la reactividad química, el hidrógeno tiene más parecido con los halógenos (Grupo 7A) que con los metales alcalinos.

Además de su habilidad para formar enlaces covalentes e hidruros metálicos, quizá la característica más importante del hidrógeno es su habilidad para perder su electrón y formar un catión. De hecho, la química acuosa del hidrógeno es dominada por el ion H^+ (ac), el cual vimos por primera vez en el capítulo 4. [∞ \(Sección 4.1\)](#) En el capítulo 16 estudiaremos con mayor detalle este importante ion.

Grupo 6A: el grupo del oxígeno

Al recorrer hacia abajo el grupo 6A, existe un cambio de carácter no metálico a metálico (Figura 7.15). El oxígeno, el azufre y el selenio son no metales típicos. El telurio tiene algunas propiedades metálicas y se clasifica como un metaloide. El polonio, que es radiactivo y muy raro, es un metal.

El oxígeno a temperatura ambiente es un gas incoloro; todos los demás miembros del grupo 6A son sólidos. Algunas de las propiedades físicas de los elementos del grupo 6A aparecen en la tabla 7.6 ▼.

Como vimos en la sección 2.6, el oxígeno se encuentra en dos formas moleculares, O_2 y O_3 . La forma O_2 es la más común. Por lo general las personas se refieren a O_2 cuando dicen “oxígeno”, aunque el nombre *dioxígeno* es más descriptivo. A la forma O_3 se le llama **ozono**. Las dos formas del oxígeno son ejemplos de *alótropos*. Los alótropos son formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado (en este caso, ambas formas son gases). Cerca de 21% del aire seco consta de moléculas de O_2 . El ozono está presente en cantidades muy pequeñas en la atmósfera superior y en el aire contaminado. También se forma a partir de O_2 en descargas eléctricas, tales como las tormentas eléctricas.



Esta reacción es extremadamente endotérmica, lo que nos indica que el O_3 es menos estable que el O_2 .

Es interesante considerar las diferencias en las propiedades físicas y químicas de los alótropos de oxígeno. Aunque tanto el O_2 como el O_3 son incoloros y por lo tanto no absorben luz visible; el O_3 absorbe ciertas longitudes de onda de luz ultravioleta que el O_2 no absorbe. Debido a esa diferencia, es benéfica la presencia del ozono en la atmósfera superior, ya que filtra la luz UV dañina. [∞ \(Sección 18.3\)](#) El ozono y el dioxígeno tienen también propiedades químicas diferentes. El ozono, el cual tiene un olor acre, es un poderoso agente oxidante. Debido a esta propiedad, en ocasiones se adiciona ozono al agua para matar a las bacterias, o es utilizado en bajos niveles para purificar el aire. Sin embargo, la reactividad del ozono también hace que su presencia en el aire contaminado cerca de la superficie de la Tierra sea perjudicial para la salud de los humanos.

El oxígeno tiene una gran tendencia a atraer electrones de otros elementos (para *oxidarlos*). El oxígeno en combinación con un metal casi siempre está presente como ion óxido, O^{2-} . Este ion tiene una configuración electrónica de gas noble y es muy estable. Como muestra la ecuación 7.27, la formación de óxidos no metálicos es con frecuencia también muy exotérmica y, por lo tanto, favorable energéticamente.

TABLA 7.6 ■ Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Oxígeno	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	-218	1.43 g/L	0.73	1314
Azufre	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	115	1.96 g/cm ³	1.02	1000
Selenio	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$	221	4.82 g/cm ³	1.16	941
Telurio	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^4$	450	6.24 g/cm ³	1.35	869
Polonio	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	254	9.20 g/cm ³	—	812

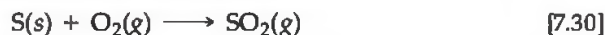
En nuestra explicación de los metales alcalinos, mencionamos dos aniones del oxígeno menos comunes, el ion peróxido (O_2^{2-}) y el ion superóxido (O_2^-). Con frecuencia, los compuestos de estos iones reaccionan con ellos mismos para producir un óxido y O_2 . Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno acuoso, H_2O_2 , se descompone lentamente en agua y O_2 a temperatura ambiente.



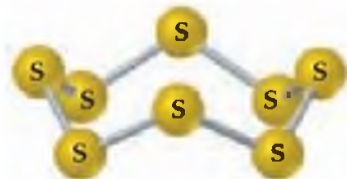
Por esta razón, las botellas de peróxido de hidrógeno acuoso están selladas con tapas que pueden liberar el $\text{O}_2(\text{g})$ producido antes de que la presión dentro de la botella sea demasiado grande (Figura 7.33 ►).

Después del oxígeno, el miembro más importante del grupo 6A es el azufre. Este elemento también existe en diversas formas alotrópicas, de las cuales la más común y estable es el sólido amarillo cuya fórmula molecular es S_8 . Esta molécula consiste en un anillo con ocho miembros de átomos de azufre, como aparece en la figura 7.34 ▼. Aun cuando el azufre sólido consta de anillos S_8 , por lo general, en las ecuaciones químicas se escribe simplemente como $\text{S}(\text{s})$ para simplificar los coeficientes estequiométricos.

Al igual que el oxígeno, el azufre tiende a ganar electrones de otros elementos para formar sulfuros, los cuales contienen el ion S^{2-} . De hecho, casi todo el azufre presente en la naturaleza se encuentra en forma de sulfuros metálicos. El azufre se ubica debajo del oxígeno en la tabla periódica, y la tendencia del azufre para formar aniones sulfuro no es tan grande como la del oxígeno para formar iones óxido. Como resultado, la química del azufre es más compleja que la del oxígeno. De hecho, el azufre y sus compuestos (incluso aquellos que se encuentran en la hulla y el petróleo) pueden hacer combustión en presencia del oxígeno. El producto principal es el dióxido de azufre, un contaminante importante:



En el capítulo 18 explicaremos con más detalle los aspectos ambientales de la química del óxido de azufre.



◀ **Figura 7.34 Azufre elemental.**

A temperatura ambiente, la forma alotrópica más común del azufre es el anillo de ocho miembros, S_8 .



▲ **Figura 7.33 Disolución de peróxido de hidrógeno.** Las botellas de este antiséptico común están selladas con tapas que permiten liberar de la botella cualquier exceso de presión creada por el $\text{O}_2(\text{g})$. Con frecuencia, el peróxido de hidrógeno se almacena en botellas de color oscuro u opaco para disminuir al mínimo su exposición a la luz, la cual acelera su descomposición.

Grupo 7A: los halógenos

A los elementos del grupo 7A se les conoce como **halógenos**, derivado de las palabras griegas *halos* y *gennao* “formadores de sales”. Algunas de las propiedades de estos elementos aparecen en la tabla 7.7 ▼. El astato, el cual es extremadamente raro y radiactivo, se omite debido a que muchas de sus propiedades todavía no se conocen.

A diferencia de los elementos del grupo 6A, todos los halógenos son no metales típicos. Sus puntos de fusión y ebullición se incrementan con el aumento del número atómico. El flúor y el cloro son gases a temperatura ambiente, el bromo es un líquido y el yodo es un sólido. Cada elemento consiste en moléculas diatómicas: F_2 , Cl_2 , Br_2 y I_2 . El flúor gaseoso es amarillo pálido; el cloro gaseoso es amarillo verdoso;

TABLA 7.7 ■ Algunas propiedades de los halógenos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	Densidad	Radio atómico ($\text{\AA}$)	I_1 (kJ/mol)
Flúor	$[\text{He}]2s^22p^5$	-220	1.69 g/L	0.71	1681
Cloro	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	-102	3.12 g/L	0.99	1251
Bromo	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$	-7.3	3.12 g/cm ³	1.14	1140
Yodo	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$	114	4.94 g/cm ³	1.33	1008



▲ **Figura 7.35 Halógenos elementales.** Estos tres elementos [de izquierda a derecha, yodo(I_2), bromo (Br_2) y cloro (Cl_2)] existen como moléculas diatómicas.

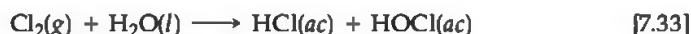
el bromo líquido es café rojizo y forma con facilidad un vapor café rojizo, y el yodo sólido es negro grisáceo y forma con facilidad un vapor violeta (Figura 7.35 ▲).

Los halógenos tienen afinidades electrónicas altamente negativas (Figura 7.14). De esta manera, no es sorprendente que la química de los halógenos esté dominada por su tendencia a ganar electrones de otros elementos para formar iones halógeno, X^- (en muchas ecuaciones X se utiliza para indicar cualquiera de los elementos halógenos). El flúor y el cloro son más reactivos que el bromo y el yodo. De hecho, el flúor elimina los electrones de casi cualquier sustancia con la que entra en contacto, incluso el agua, y por lo general lo hace de forma muy exotérmica, como en los ejemplos siguientes:



Como resultado, el flúor gaseoso es peligroso y difícil de utilizar en el laboratorio, por lo que se requiere equipo especial.

El cloro es el halógeno más útil industrialmente. En 2005, la producción total fue de 22 mil millones de libras, lo que lo hace la octava sustancia química más producida en Estados Unidos. A diferencia del flúor, el cloro reacciona de manera lenta con el agua para formar disoluciones acuosas relativamente estables de HCl y $HOCl$ (ácido hipocloroso):



Con frecuencia, el cloro se agrega al agua potable y a las albercas, en donde el $HClO(ac)$ que se genera sirve como desinfectante.

Los halógenos reaccionan directamente con la mayoría de los metales para formar halógenuros iónicos. Los halógenos también reaccionan con hidrógeno para formar compuestos halógenuros de hidrógeno gaseosos:



Estos compuestos son muy solubles en agua y se disuelven para formar los ácidos halógenohídricos. Como explicamos en la sección 4.3, el $HCl(ac)$, $HBr(ac)$ y $HI(ac)$ son ácidos fuertes, y el $HF(ac)$ es un ácido débil.

PIÉNSELO UN POCO

¿Podría utilizar los datos de la tabla 7.7 para proporcionar los estimados del radio atómico y la primera energía de ionización de un átomo de astato?

Grupo 8A: los gases nobles

Los elementos del grupo 8A, conocidos como **gases nobles**, son no metales que son gases a temperatura ambiente. Todos son *monoatómicos* (es decir, constan de un solo átomo en lugar de moléculas). Algunas propiedades físicas de los elementos de los gases nobles aparecen en la tabla 7.8 ▼. La alta radiactividad del radón (Rn , número atómico 86) ha limitado el estudio de su química de reacción y algunas de sus propiedades.

Los gases nobles tienen llenas por completo las subcapas s y p . Todos los elementos del grupo 8A tienen primeras energías de ionización grandes, y vemos la disminución esperada a medida que nos movemos hacia abajo en un grupo. Debido a que los gases nobles poseen tales configuraciones electrónicas estables, son excepcionalmente

TABLA 7.8 ■ Algunas propiedades de los gases nobles

Elemento	Configuración electrónica	Punto de ebullición (K)	Densidad (g/L)	Radio atómico* (Å)	I_1 (kJ/mol)
Helio	$1s^2$	4.2	0.18	0.32	2372
Neón	$[He]2s^22p^6$	27.1	0.90	0.69	2081
Argón	$[Ne]3s^23p^6$	87.3	1.78	0.97	1521
Kriptón	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	120	3.75	1.10	1351
Xenón	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	165	5.90	1.30	1170
Radón	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	211	9.73	1.45	1037

*Sólo el más pesado de los elementos de los gases nobles forma compuestos químicos. Por lo tanto, los radios atómicos de los elementos de los gases nobles ligeros tienen valores estimados.

poco reactivos. De hecho, hasta principios de la década de 1960 a estos elementos se les conocía como *gases inertes*, debido a que se pensaba que eran incapaces de formar compuestos químicos. En 1962, Neil Bartlett, de la University of British Columbia, razonó que la energía de ionización del Xe podría ser lo suficientemente baja para permitirle formar compuestos. Para que esto ocurriera, el Xe tendría que reaccionar con una sustancia con una gran capacidad de eliminar electrones de otras sustancias, como el flúor. Bartlett sintetizó el primer compuesto de un gas noble combinando Xe con el compuesto que contenía flúor, PtF_6 . El xenón también reacciona directamente con $\text{F}_2(\text{g})$ para formar los compuestos moleculares XeF_2 , XeF_4 y XeF_6 (Figura 7.36 ►). El criptón tiene un valor mayor de I_1 que el xenón y, por lo tanto, es menos reactivo. De hecho, sólo se conoce un compuesto estable de criptón, KrF_2 . En el 2000, científicos finlandeses informaron sobre la primera molécula neutra que contenía argón, la molécula HArF , la cual es estable sólo a bajas temperaturas.



▲ **Figura 7.36** Un compuesto de xenón. Cristales de XeF_4 , uno de los pocos compuestos que contienen un elemento del grupo 8A.

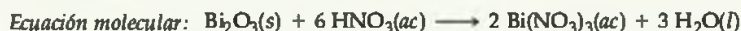
■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

El bismuto elemental (Bi, número atómico 83) es el miembro más pesado del grupo 5A. Una sal del elemento, el subsalicilato de bismuto, es el componente activo del Pepto-Bismol®, un medicamento que se vende sin receta para enfermedades gástricas.

- Los radios atómicos covalentes del talio (Tl) y el plomo (Pb) son 1.48 y 1.47 Å, respectivamente. Utilizando estos valores y los de la figura 7.7, prediga el radio atómico covalente del bismuto elemental (Bi). Explique su respuesta.
- ¿Qué explica el aumento general de los radios atómicos cuando descendemos por los elementos del grupo 5A?
- Otro uso importante del bismuto ha sido como un componente de aleaciones metálicas de bajo punto de fusión, como las utilizadas en los sistemas de aspersión contra incendios y en tipografía. El elemento mismo es un sólido blanco cristalino quebradizo. ¿Cómo encajan estas características con el hecho de que el bismuto se encuentra en el mismo grupo periódico con elementos no metálicos como el nitrógeno y el fósforo?
- El Bi_2O_3 es un óxido básico. Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción con ácido nítrico diluido. Si se disuelven 6.77 g de Bi_2O_3 en una disolución ácida diluida, para formar 0.500 L de disolución, ¿cuál es la molaridad de la disolución del ion Bi^{3+} ?
- El ^{209}Bi es el isótopo estable más pesado de todos los elementos. ¿Cuántos protones y neutrones están presentes en este núcleo?
- La densidad del Bi a 25 °C es 9.808 g/cm³. ¿Cuántos átomos de Bi están presentes en un cubo del elemento que mide 5.00 cm por lado? ¿Cuántos moles del elemento están presentes?

SOLUCIÓN

- Observe que existe una disminución gradual en el radio de los elementos de los grupos 3A-5A cuando nos movemos a través del quinto periodo, es decir, en la serie In-Sn-Sb. Por lo tanto, es razonable esperar una disminución de aproximadamente 0.02 Å cuando nos movamos del Pb al Bi, lo que da un estimado de 1.45 Å. El valor tabulado es 1.46 Å.
- El aumento general del radio cuando aumenta el número atómico de los elementos del grupo 5A ocurre debido a las capas adicionales de electrones que se están añadiendo, con el correspondiente aumento de la carga nuclear. Los electrones centrales (internos) en cada caso protegen en gran medida a los electrones más externos del núcleo, por lo que la carga nuclear efectiva no varía mucho cuando aumenta el número atómico. Sin embargo, el número cuántico principal, n , de los electrones más externos aumenta continuamente, con un aumento correspondiente en el radio de los orbitales.
- El contraste entre las propiedades del bismuto y las del nitrógeno y el fósforo ilustra la regla general de que existe una tendencia hacia el aumento del carácter metálico conforme descendemos por un grupo dado. De hecho, el bismuto es un metal. El aumento en el carácter metálico se debe a que los electrones más externos se pierden con mayor facilidad cuando se forman enlaces, una tendencia que es consistente con la baja energía de ionización.
- Siguiendo los procedimientos descritos en la sección 4.2 para escribir ecuaciones moleculares y iónicas netas, tenemos las siguientes:



En la ecuación iónica neta, el ácido nítrico es un ácido fuerte y el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ es una sal soluble, por lo que debemos mostrar sólo la reacción del sólido con el ion hidrógeno para formar el ion $\text{Bi}^{3+}(\text{ac})$ y agua.

Para calcular la concentración de la disolución, procedemos de la siguiente forma (Sección 4.5):

$$\frac{6.77 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3}{0.500 \text{ L disoln}} \times \frac{1 \text{ mol de Bi}_2\text{O}_3}{466.0 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol de Bi}^{3+}}{1 \text{ mol de Bi}_2\text{O}_3} = \frac{0.0581 \text{ mol de Bi}^{3+}}{\text{L disoln}} = 0.0581 \text{ M}$$

(e) Podemos proceder como en la sección 2.3. El bismuto es el elemento 83; por lo tanto, hay 83 protones en el núcleo. Como el número de masa atómica es 209, hay $209 - 83 = 126$ neutrones en el núcleo.

(f) Si procedemos como en las secciones 1.4 y 3.4: el volumen del cubo es $(5.00)^3 \text{ cm}^3 = 125 \text{ cm}^3$. Entonces tenemos

$$125 \text{ cm}^3 \text{ de Bi} \times \frac{9.808 \text{ g de Bi}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol de Bi}}{209.0 \text{ g de Bi}} = 5.87 \text{ moles de Bi}$$

$$5.87 \text{ mol de Bi} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Bi}}{1 \text{ mol de Bi}} = 3.54 \times 10^{24} \text{ átomos de Bi}$$

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 7.1 La tabla periódica fue desarrollada por primera vez por Mendeleev y Meyer basándose en la similitud de las propiedades químicas y físicas que presentaban ciertos elementos. Moseley estableció que cada elemento tiene un número atómico único, lo cual dio mayor orden a la tabla periódica. En la actualidad reconocemos que los elementos en la misma columna de la tabla periódica tienen el mismo número de electrones en sus **orbitales de valencia**. Esta similitud en la estructura electrónica de valencia da como resultado las similitudes entre los elementos en el mismo grupo. Las diferencias entre los elementos en el mismo grupo se deben a que sus orbitales de valencia se encuentran en capas diferentes.

Sección 7.2 Muchas propiedades de los átomos se deben a la distancia promedio entre los electrones externos y el núcleo, y a la **carga nuclear efectiva** que experimentan dichos electrones. Los electrones centrales son muy efectivos para proteger de la carga total del núcleo a los electrones externos, mientras que los electrones en la misma capa no se protegen entre sí de manera efectiva. Como resultado, la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia se incrementa cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

Sección 7.3 El tamaño del átomo se puede estimar mediante su **radio atómico enlazante**, según las mediciones de las distancias que separan los átomos en sus compuestos químicos. Por lo general, los radios atómicos se incrementan al descender en un grupo de la tabla periódica y disminuyen al ir de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

Los cationes son más pequeños que sus átomos de los que se originan; los aniones son más grandes que sus átomos de los que se originan. En el caso de los iones con la misma carga, el tamaño aumenta al descender en un grupo de la tabla periódica. Una **serie isoelectrónica** es una serie de iones que tiene el mismo número de electrones. En tales series, el tamaño disminuye y la carga nuclear aumenta porque los electrones son atraídos con más fuerza hacia el núcleo.

Sección 7.4 La primera **energía de ionización** de un átomo es la energía mínima necesaria para separar un electrón del átomo en fase gaseosa, formando un catión. La segunda energía de ionización es la energía necesaria para separar un segundo electrón, y así sucesivamente. Las energías de ioni-

zación muestran un incremento marcado después de eliminar todos los electrones de valencia, debido a que los electrones internos experimentan una carga nuclear efectiva más grande. Las primeras energías de ionización de los elementos muestran tendencias periódicas que son opuestas a aquellas que se ven en los radios atómicos, con átomos más pequeños que pueden tener primeras energías de ionización más grandes. Por lo tanto, las primeras energías de ionización disminuyen al descender en un grupo y aumentan al proceder de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

Podemos escribir configuraciones electrónicas para los iones si primero escribimos la configuración electrónica del átomo neutro y posteriormente eliminamos o agregamos el número apropiado de electrones. Primero se eliminan los electrones de los orbitales con el valor más grande de n . Si existen dos orbitales de valencia con el mismo valor de n (tal como $4s$ y $4p$), entonces se pierden primero los electrones del orbital con un valor de l más alto (en este caso, $4p$). Los electrones se agregan a los orbitales en el orden inverso.

Sección 7.5 La **afinidad electrónica** de un elemento es el cambio de energía cuando se agrega un electrón a un átomo en la fase gaseosa, formando un anión. Una afinidad electrónica negativa significa que el anión es estable; una afinidad electrónica positiva significa que el anión no es estable con relación al átomo y al electrón separados, en cuyo caso no se puede medir su valor exacto. Por lo general, las afinidades electrónicas se hacen más negativas conforme nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica. Los halógenos tienen las afinidades electrónicas más negativas. Las afinidades electrónicas de los gases nobles son positivas, debido a que el electrón agregado tendría que ocupar una nueva subcapa de mayor energía.

Sección 7.6 Los elementos se clasifican como metales, no metales y metaloides. La mayoría de los elementos son metales; éstos ocupan el lado izquierdo y el centro de la tabla periódica. Los no metales aparecen en la sección superior derecha de la tabla. Los metaloides ocupan una estrecha banda entre los metales y los no metales. La tendencia de un elemento a presentar las propiedades de los metales, llamada **carácter metálico**, aumenta conforme descendemos en un grupo, y disminuye conforme nos recorremos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

Los metales tienen un brillo característico y son buenos conductores del calor y la electricidad. Cuando los metales reaccionan con no metales, los átomos de metal se oxidan y producen cationes y por lo general se forman sustancias iónicas. La mayoría de los óxidos metálicos son básicos; éstos reaccionan con ácidos para formar sales y agua.

Los no metales carecen del brillo metálico y por lo general son malos conductores del calor y la electricidad. Varios son gases a temperatura ambiente. Los compuestos formados completamente por no metales son, en general, moleculares. Por lo regular, los no metales forman aniones en sus reacciones con los metales. Los óxidos no metálicos son ácidos; éstos reaccionan con bases para formar sales y agua. Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales.

Sección 7.7 Las propiedades periódicas de los elementos nos ayudan a comprender las propiedades de los grupos de elementos representativos. Los **metales alcalinos** (Grupo 1A) son metales blandos con densidades bajas y bajos puntos de fusión. Tienen las energías de ionización más bajas de los elementos. Como resultado, son muy reactivos con los no metales, y pierden con facilidad su electrón s externo para formar iones $1+$. Los **metales alcalinotérreos** (Grupo 2A) son más duros, más densos y tiene puntos de fusión más altos que los metales alcalinos. Además, son muy reactivos con los no metales, aunque no tan reactivos como los metales alcalinos. Los alcalinotérreos pierden con facilidad sus dos electrones s externos para formar iones $2+$. Tanto los meta-

les alcalinos como los alcalinotérreos reaccionan con hidrógeno para formar sustancias iónicas que contienen el **ion hidruro**, H^- .

Sección 7.8 El hidrógeno es un no metal con propiedades que son distintas a cualquier otro de los grupos de la tabla periódica. Forma compuestos moleculares con otros no metales, como el oxígeno y los halógenos.

El oxígeno y el azufre son los elementos más importantes del grupo 6A. Por lo general, el oxígeno se encuentra como una molécula diatómica, O_2 . El **ozono**, O_3 , es un alótropo importante del oxígeno. El oxígeno tiene una fuerte tendencia a ganar electrones de otros elementos, por lo que los oxida. En combinación con los metales, el oxígeno se encuentra regularmente como ion óxido, O^{2-} , aunque en ocasiones se forman sales del ion peróxido, O_2^{2-} , y del ion superóxido, O_2^- . El azufre elemental se encuentra más usualmente como moléculas S_8 . En combinación con metales, se encuentra con más frecuencia como ion sulfuro, S^{2-} .

Los **halógenos** (Grupo 7A) son no metales que existen como moléculas diatómicas. Los halógenos tienen las afinidades electrónicas más negativas de los elementos. Por lo tanto, su química está dominada por la tendencia a formar iones $1-$, en especial en reacciones con metales.

Los **gases nobles** (Grupo 8A) son no metales que existen como gases monoatómicos. Son muy poco reactivos debido a que tienen llenas por completo las subcapas s y p . Sólo se conocen compuestos de los gases nobles más pesados, y sólo forman éstos con no metales muy activos, tales como el flúor.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender el significado de la carga nuclear efectiva, Z_{ef} , y cómo ésta depende de la carga nuclear y de la configuración electrónica.
- Utilizar la tabla periódica para predecir las tendencias de los radios atómicos, los radios iónicos, la energía de ionización y la afinidad electrónica.
- Comprender la manera en que el radio de un átomo cambia al perder electrones para formar un catión, o al ganar electrones para formar un anión.
- Comprender cómo cambia la energía de ionización al eliminar electrones de manera sucesiva. Reconocer el gran cambio en la energía de ionización que ocurre cuando la ionización corresponde a la eliminación de un electrón interno.
- Escribir las configuraciones electrónicas de los iones.
- Comprender la forma en que las irregularidades en las tendencias periódicas de la afinidad electrónica pueden relacionarse con la configuración electrónica.
- Reconocer las diferencias en las propiedades químicas y físicas de los metales y los no metales, incluyendo la basicidad de los óxidos metálicos y la acidez de los óxidos no metálicos.
- Comprender la manera en que las propiedades atómicas, como la energía de ionización y la configuración electrónica están relacionadas con la reactividad química y las propiedades físicas de los metales alcalinos y los alcalinotérreos (Grupos 1A y 2A).
- Escribir ecuaciones balanceadas para las reacciones de los metales de los grupos 1A y 2A con agua, oxígeno, hidrógeno y los halógenos.
- Comprender y reconocer las características únicas del hidrógeno.
- Comprender la forma como se relacionan las propiedades atómicas (como la energía de ionización, la configuración electrónica y la afinidad electrónica) de los elementos de los grupos 6A, 7A y 8A están relacionadas con su reactividad química y sus propiedades físicas.

ECUACIONES CLAVE

- $Z_{ef} = Z - S$ [7.1] Estimación de la carga nuclear efectiva

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

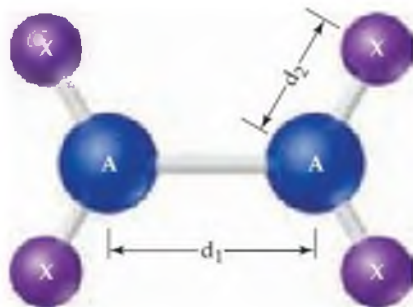
- 7.1 Podemos formular una analogía entre la atracción de un electrón hacia el núcleo y el observar la bombilla de una lámpara; en esencia, mientras más carga nuclear “vea” el electrón, más grande será la atracción. (a) Mediante esta analogía, explique cómo es que la protección de los electrones internos se asemeja a colocar una pantalla opaca entre la bombilla y sus ojos, como muestra la siguiente figura. (b) Explique cómo podríamos simular un movimiento hacia la derecha en un periodo de la tabla periódica modificando los watts de la bombilla. (c) ¿Cómo podríamos modificar los watts de la bombilla y/o la pantalla para simular el efecto de descender en un grupo en la tabla periódica? [Sección 7.2]



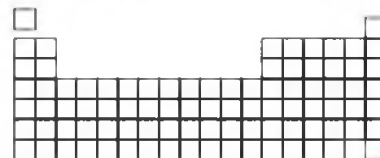
- 7.2 El número atómico del flúor es 9. Si representamos el radio de un átomo de flúor con la bola de billar que aparece en la siguiente figura, ¿sería ésta una analogía más apropiada para el radio atómico enlazante y no enlazante? Si utilizamos la misma bola de billar para ilustrar el concepto de radio atómico enlazante del flúor, ¿sobrestimaremos o subestimaremos el radio atómico enlazante? Explique su respuesta. [Sección 7.3]



- 7.3 Considere la molécula A_2X_4 que aparece a continuación, en donde A y X son elementos. La longitud del enlace A–A en esta molécula es d_1 , y las cuatro longitudes del enlace A–X son, cada una, d_2 . (a) En términos de d_1 y d_2 , ¿cómo podría definir el radio atómico enlazante de los átomos A y X? (b) En términos de d_1 y d_2 , ¿qué podría predecir para la longitud de enlace X–X de una molécula X_2 ? [Sección 7.3]



- 7.4 Haga un diagrama sencillo de la forma de la parte principal de la tabla periódica, como la que aparece a continuación. (a) Ignore al H y al He, y escriba una flecha recta que apunte del elemento con el radio atómico enlazante más pequeño hacia el elemento con el radio atómico enlazante más grande. (b) Ignore al H y al He, y escriba una flecha recta que apunte desde el elemento con la primera energía de ionización más baja hasta el elemento con la primera energía de ionización más grande. (c) ¿Qué observación importante puede hacer con respecto a las flechas que dibujó en los incisos (a) y (b)? [Secciones 7.3 y 7.4].

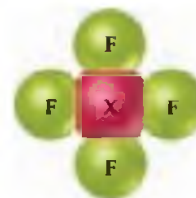


- 7.5 En el proceso químico llamado *transferencia electrónica*, un electrón se transfiere desde un átomo o molécula hacia otra (en el capítulo 20 explicaremos de manera extensa la transferencia electrónica). Una transferencia electrónica sencilla es



En términos de la energía de ionización y de la afinidad electrónica del átomo A, ¿cuál es el cambio de energía para esta reacción? En el caso de un no metal representativo, como el cloro, ¿es éste un proceso exotérmico? En el caso de un metal representativo como el sodio, ¿es éste un proceso exotérmico? [Secciones 7.4 y 7.5]

- 7.6 Un elemento X reacciona con $F_2(g)$ para formar el producto molecular que aparece a continuación. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción (no se preocupe por las fases de X y el producto). (b) ¿Cree que X es un metal o un no metal? Explique su respuesta. [Sección 7.6]



EJERCICIOS

La tabla periódica; carga nuclear efectiva

- 7.7** ¿Por qué Mendeleev dejó espacios en blanco en su primera versión de la tabla periódica? ¿Cómo predijo las propiedades de los elementos que pertenecían a esos espacios en blanco?
- 7.8** El prefijo *eka-* proviene de la palabra en sánscrito “para uno”. Mendeleev utilizó este prefijo para indicar que el elemento desconocido estaba a un lugar del elemento conocido que seguía al prefijo. Por ejemplo, el *eka-silicio*, al cual llamamos hoy en día germanio, es un elemento que está debajo del silicio. Mendeleev también predijo la existencia del *eka-manganeso*, el cual no fue confirmado experimentalmente hasta 1937, debido a que este elemento es radiactivo y no se presenta en la naturaleza. De acuerdo con la tabla periódica que aparece en la figura 7.2, ¿cómo llamamos en la actualidad al elemento al que Mendeleev llamó *eka-manganeso*?
- 7.9** En el capítulo 1 aprendimos que el silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y que representa más de una cuarta parte de la masa de ésta (Figura 1.6). Sin embargo, podemos ver que el silicio no está entre los elementos ya conocidos desde la antigüedad (figura 7.2), mientras que el hierro, que representa menos del 5% de la corteza terrestre, se conoce desde tiempos prehistóricos. Dada la abundancia del silicio, ¿cómo explica su descubrimiento relativamente tardío?
- 7.10** (a) Durante el periodo entre 1800 y 1865, se midieron de manera precisa los pesos atómicos de muchos elementos. ¿Por qué esto fue muy importante para la conformación de la tabla periódica de Mendeleev? (b) ¿Qué propiedad del átomo asoció Moseley en sus experimentos con la longitud de onda de los rayos X emitidos por un elemento? (c) ¿Por qué las propiedades físicas y químicas de los elementos están más directamente relacionadas con el número atómico que con el peso atómico?
- 7.11** (a) ¿Qué significa el término *carga nuclear efectiva*? (b) ¿Cómo varía la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia de un átomo que va de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla periódica?
- 7.12** (a) ¿Cómo se utiliza el concepto de carga nuclear efectiva para simplificar las numerosas repulsiones electrón-electrón en átomos polielectrónicos? (b) ¿Qué electrones experimentan una carga nuclear efectiva más grande dentro de un átomo de Be, los electrones 1s o los 2s? Explique su respuesta.
- 7.13** Cálculos detallados muestran que el valor de Z_{ef} para los átomos de Na y de K es $2.51+$ y $3.49+$, respectivamente. (a) ¿Cuál es el valor estimado de Z_{ef} que experimenta el electrón más externo tanto del Na como del K al asumir que los electrones centrales contribuyen con 1.00 y los electrones de valencia con 0.00 para la constante de pantalla? (b) ¿Cuáles son los valores estimados de Z_{ef} utilizando las reglas de Slater? (c) ¿Qué método da un estimado más preciso de Z_{ef} ? (d) ¿Cualquier método de aproximación explica el incremento gradual de Z_{ef} que ocurre al descender en un grupo?
- 7.14** Cálculos detallados muestran que el valor de Z_{ef} para los átomos de Si y Cl es $4.29+$ y $6.12+$, respectivamente. (a) ¿Cuál es el valor estimado para Z_{ef} que experimenta el electrón más externo tanto del Si como del Cl al asumir que los electrones centrales contribuyen con 1.00, y los electrones de valencia con 0.00 para la constante de pantalla? (b) ¿Cuáles son los valores estimados de Z_{ef} utilizando las reglas de Slater? (c) ¿Qué método da un estimado más preciso de Z_{ef} ? (d) ¿Qué método de aproximación explica de manera más precisa el incremento gradual de Z_{ef} que ocurre al moverse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo?
- 7.15** ¿Qué electrones experimentarán la carga nuclear efectiva más grande, los de la capa $n = 3$ del Ar, o los de la capa $n = 3$ del Kr? ¿Cuáles estarán más cerca del núcleo? Explique su respuesta.
- 7.16** Clasifique los siguientes átomos en orden de carga nuclear efectiva creciente que experimentan los electrones en la capa electrónica $n = 3$: K, Mg, P, Rh y Ti. Explique el fundamento de su clasificación.

Radios atómicos y iónicos

- 7.17** (a) Debido a que no es posible medir o calcular el límite exterior de un átomo, ¿cómo se determinan los radios atómicos? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un radio enlazante y un radio no enlazante? (c) Para un elemento dado, ¿cuál es más grande?
- 7.18** (a) ¿Por qué la descripción mecánica cuántica de los átomos polielectrónicos dificulta la definición de un radio atómico preciso? (b) Cuando los átomos no enlazados se aproximan entre sí, ¿cómo se determina qué tan cerca pueden aproximarse sus centros nucleares?
- 7.19** La distancia entre los átomos de W en el metal tungsteno es de $2.74 \text{ \AA}$. ¿Cuál es el radio atómico de un átomo de tungsteno en este ambiente? (A este radio se le llama *radio metálico*).
- 7.20** De acuerdo con los radios presentados en la figura 7.7, prediga la distancia entre los átomos de Si en el silicio sólido.
- 7.21** Estime la longitud de enlace del As—I a partir de los datos de la figura 7.7, y compare su valor con la longitud de enlace del As—I experimental en el triyoduro de arsénico, AsI_3 , $2.55 \text{ \AA}$.
- 7.22** La longitud de enlace del Bi—I experimental en el triyoduro de bismuto, BiI_3 , es $2.81 \text{ \AA}$. De acuerdo con este valor y con los datos de la figura 7.7, prediga el radio atómico del Bi.
- 7.23** ¿Cómo cambian los tamaños de los átomos al moverse (a) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla periódica, (b) de arriba hacia abajo en un grupo de la tabla periódica? (c) Clasifique los átomos siguientes en orden de radio atómico creciente: F, P, S, As.

7.24 (a) Entre los elementos no metálicos, el cambio en el radio atómico al moverse un lugar de izquierda a derecha en un periodo es más pequeño que el cambio al moverse un lugar por un periodo hacia arriba o hacia abajo. Explique estas observaciones. (b) Clasifique los siguientes átomos en orden de radio atómico creciente: Si, Al, Ge, Ga.

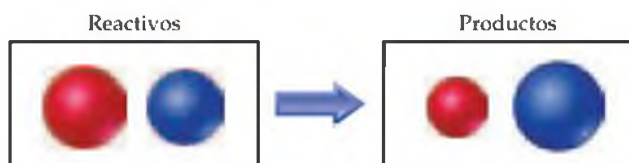
7.25 Mediante el uso exclusivo de la tabla periódica, clasifique cada conjunto de átomos en orden de radio creciente: (a) Ca, Mg, Be; (b) Ga, Br, Ge; (c) Al, Ti, Si.

7.26 Mediante el uso exclusivo de la tabla periódica, clasifique cada conjunto de átomos en orden de radio creciente: (a) Ba, Ca, Na; (b) Sn, Sb, As; (c) Al, Be, Si.

7.27 (a) ¿Por qué los cationes monoatómicos son más pequeños que sus átomos neutros correspondientes? (b) ¿Por qué los aniones monoatómicos son más grandes que sus átomos neutros correspondientes? (c) ¿Por qué el tamaño de los iones aumenta al descender en un grupo en la tabla periódica?

7.28 Explique las variaciones siguientes en los radios atómicos o iónicos: (a) $I^- > I > I^+$, (b) $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$, (c) $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$.

7.29 Considere una reacción representada por las esferas siguientes:



¿Cuál esfera representa un metal y cuál un no metal? Explique su respuesta.

7.30 Considere las siguientes esferas:



¿Cuál representa al Ca, cuál al Ca^{2+} y cuál al Mg^{2+} ?

7.31 (a) ¿Qué es una serie isoelectrónica? (b) ¿Qué átomo neutro es isoelectrónico con cada uno de los siguientes iones: Al^{3+} , Ti^{4+} , Br^- , Sn^{2+} ?

7.32 Algunos iones no tienen un átomo neutro correspondiente que tenga la misma configuración electrónica. Para cada uno de los iones siguientes identifique el átomo neutro que tenga el mismo número de electrones, y determine si este átomo tiene la misma configuración electrónica. Si dicho átomo no existe, explique por qué: (a) Cl^- , (b) Sc^{3+} , (c) Fe^{2+} , (d) Zn^{2+} , (e) Sn^{4+} .

7.33 Considere los iones isoelectrónicos F^- y Na^+ . (a) ¿Qué ion es más pequeño? (b) Utilice la ecuación 7.1 y asuma que los electrones centrales contribuyen con 1.00 y los electrones de valencia contribuyen con 0.00 a la constante de pantalla, S , calcule la Z_{ef} para los electrones $2p$ en ambos iones. (c) Repita este cálculo mediante las reglas de Slater para estimar la constante de pantalla, S . (d) En el caso de los iones isoelectrónicos, ¿cómo se relaciona la carga nuclear efectiva con el radio iónico?

7.34 Considere los iones isoelectrónicos Cl^- y K^+ . (a) ¿Qué ion es más pequeño? (b) Utilice la ecuación 7.1 y asuma que los electrones centrales contribuyen con 1.00 y los electrones de valencia no contribuyen a la constante de pantalla, S , calcule la Z_{ef} para estos dos iones. (c) Repita este cálculo mediante las reglas de Slater para estimar la constante de pantalla, S . (d) En el caso de iones isoelectrónicos, ¿cómo se relaciona la carga nuclear efectiva con el radio iónico?

7.35 Considere a S, Cl y K y a sus iones más comunes. (a) Clasifique los átomos en orden de tamaño creciente. (b) Clasifique los iones en orden de tamaño creciente. (c) Explique cualquier diferencia en el orden de los tamaños atómicos e iónicos.

7.36 Para cada uno de los siguientes conjuntos de átomos e iones, clasifique los miembros en orden de tamaño creciente: (a) Se^{2-} , Te^{2-} , Se; (b) Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ; (c) Ca, Ti^{4+} , Sc^{3+} ; (d) Be^{2+} , Na^+ , Ne.

7.37 Para cada una de las siguientes afirmaciones, dé una explicación: (a) O^{2-} es mayor que O; (b) S^{2-} es mayor que O^{2-} ; (c) S^{2-} es mayor que K^+ ; (d) K^+ es mayor que Ca^{2+} .

7.38 En los compuestos iónicos LiF, NaCl, KBr y RbI, las distancias catión-anión medidas son 2.01 Å (Li-F), 2.82 Å (Na-Cl), 3.30 Å (K-Br) y 3.67 Å (Rb-I), respectivamente. (a) Prediga la distancia catión-anión mediante los valores de los radios iónicos proporcionados en la figura 7.8. (b) ¿Es perfecta la concordancia entre la predicción y el experimento? Si no es así, ¿por qué? (c) ¿Qué estimaciones en la distancia catión-anión obtendría para estos cuatro compuestos mediante los radios atómicos enlazantes? ¿Estas estimaciones son tan precisas como las obtenidas mediante los radios iónicos?

Energías de ionización; afinidades electrónicas

7.39 Escriba ecuaciones que muestren los procesos que describen la primera, la segunda y la tercera energía de ionización de un átomo de boro.

7.40 Escriba las ecuaciones que muestren los procesos para (a) las primeras dos energías de ionización del estaño y (b) la cuarta energía de ionización del titanio.

7.41 (a) ¿Por qué las energías de ionización siempre son cantidades positivas? (b) ¿Por qué el F tiene una primera energía de ionización más grande que el O? (c) ¿Por qué la segunda energía de ionización de un átomo siempre es más grande que la primera energía de ionización?

7.42 (a) ¿Por qué el Li tiene una primera energía de ionización más grande que el Na? (b) La diferencia entre la tercera y la cuarta energía de ionización del escandio es mucho más grande que la diferencia entre la tercera y la cuarta energía de ionización del titanio. ¿Por qué? (c) ¿Por qué el Li tiene una segunda energía de ionización más grande que el Be?

7.43 (a) ¿Cuál es la relación general entre el tamaño de un átomo y su primera energía de ionización? (b) ¿Qué elemento de la tabla periódica tiene la energía de ionización más grande? ¿Cuál tiene la más pequeña?

7.44 (a) ¿Cuál es la tendencia de las primeras energías de ionización al descender por los elementos del grupo 7A? Explique cómo esta tendencia se relaciona con la variación en los radios atómicos. (b) ¿Cuál es la tendencia de las primeras energías de ionización al recorrer el cuarto periodo desde el K hasta el Kr? ¿Cómo se compara esta tendencia con la tendencia en los radios atómicos?

7.45 Según sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál átomo de los pares siguientes tendrá la primera energía de ionización más grande: (a) Cl, Ar; (b) Be, Ca; (c) K, Co; (d) S, Ge; (e) Sn, Te.

- 7.46** Para cada uno de los pares siguientes, indique qué elemento tiene la primera energía de ionización más grande: (a) Ti, Ba; (b) Ag, Cu; (c) Ge, Cl; (d) Pb, Sb (en cada caso utilice la configuración electrónica y la carga nuclear efectiva para explicar su respuesta).
- 7.47** Escriba las configuraciones electrónicas de los iones siguientes: (a) In^{3+} , (b) Sb^{3+} , (c) Te^{2-} , (d) Te^{6+} , (e) Hg^{2+} , (f) Rh^{3+} .
- 7.48** Escriba las configuraciones electrónicas de los iones siguientes, y determine cuáles tienen configuraciones electrónicas de gas noble: (a) Cr^{3+} , (b) N^{3-} , (c) Sc^{3+} , (d) Cu^{2+} , (e) Tl^{+} , (f) Au^{+} .
- 7.49** Escriba la configuración electrónica para (a) el ion Ni^{2+} y (b) el ion Sn^{2+} . ¿Cuántos electrones desapareados tiene cada uno?
- 7.50** Identifique los elementos cuyos iones tienen las configuraciones electrónicas siguientes: (a) un ion $2+$ con $[\text{Ar}]3d^9$, (b) un ion $1+$ con $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$. ¿Cuántos electrones desapareados tiene cada ion?
- 7.51** La primera energía de ionización del Ar y su afinidad electrónica son valores positivos. ¿Cuál es el significado de un valor positivo en cada caso?
- 7.52** La afinidad electrónica del litio es un valor negativo, mientras que la afinidad electrónica del berilio es un valor positivo. Utilice configuraciones electrónicas para explicar estas observaciones.
- 7.53** Aunque la afinidad electrónica del bromo es una cantidad negativa, es positiva en el caso del Kr. Utilice la configuración electrónica de los dos elementos para explicar la diferencia.
- 7.54** ¿Cuál es la relación entre la energía de ionización de un anión con una carga $1-$ tal como el F^{-} y la afinidad electrónica del átomo neutro, F?
- 7.55** Considere la primera energía de ionización del neón y la afinidad electrónica del flúor. (a) Escriba las ecuaciones, incluyendo las configuraciones electrónicas, para cada proceso. (b) Estas dos cantidades tendrán signos opuestos. ¿Cuál será positiva, y cuál será negativa? (c) ¿Esperaría que las magnitudes de estas dos cantidades fueran iguales? Si no, ¿cuál esperaría que fuera mayor? Explique su respuesta.
- 7.56** Escriba una ecuación para el proceso que corresponde a la afinidad electrónica del ion Mg^{+} . También escriba las configuraciones electrónicas de las especies involucradas. ¿Cuál es la magnitud del cambio de energía en el proceso? [Sugerencia: la respuesta se encuentra en la tabla 7.2].

Propiedades de los metales y de los no metales

- 7.57** ¿Cómo se relacionan el carácter metálico y la primera energía de ionización?
- 7.58** Ordene los elementos sólidos puros siguientes en orden de conductividad eléctrica creciente: Ge, Ca, S y Si. Explique el razonamiento que utilizó.
- 7.59** Si observamos los grupos 3A a 5A, vemos dos metaloides en los grupos 4A (Si, Ge) y 5A (As, Sb), pero sólo un metaloide en el grupo 3A (B). Para mantener un patrón geométrico regular esperaríamos que el aluminio también fuera un metaloide, lo que daría al grupo 3A dos metaloides. ¿Qué puede decir del carácter metálico del aluminio con respecto a sus elementos vecinos de acuerdo con su primera energía de ionización?
- 7.60** Para cada uno de los siguientes pares, ¿qué elemento tendrá mayor carácter metálico: (a) Li o Be, (b) Li o Na, (c) Sn o P, (d) Al o B?
- 7.61** Prediga cuál de los siguientes óxidos es iónico o molecular: SO_2 , MgO , Li_2O , P_2O_5 , Y_2O_3 , N_2O y XeO_3 . Explique las razones de sus respuestas.
- 7.62** Algunos óxidos metálicos, como el Sc_2O_3 , no reaccionan con agua pura, pero reaccionan cuando la disolución se torna ácida o básica. ¿Cree que el Sc_2O_3 reaccionará con una disolución ácida o con una básica? Escriba una ecuación química balanceada para respaldar su respuesta.
- 7.63** (a) ¿Qué significa el término óxido ácido y óxido básico? (b) ¿Cómo podemos predecir si un óxido será ácido o básico, de acuerdo con su composición?
- 7.64** Organice los óxidos siguientes en orden de acidez creciente: CO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , SiO_2 y P_2O_5 .
- 7.65** El oro reacciona con oxígeno para formar Cl_2O_7 . (a) ¿Cuál es el nombre de este producto (vea la tabla 2.6)? (b) Escriba una ecuación balanceada para la formación de $\text{Cl}_2\text{O}_7(l)$ a partir de los elementos. (c) En condiciones normales, el Cl_2O_7 es un líquido incoloro con punto de ebullición de 81°C . ¿Ése es el punto de ebullición esperado, o es una sorpresa? (d) ¿Esperaría que el Cl_2O_7 fuera más reactivo en presencia de $\text{H}^{+}(ac)$ o en presencia de $\text{OH}^{-}(ac)$? Explique su respuesta.
- [7.66]** Un elemento X reacciona con oxígeno para formar XO_2 y con cloro para formar XCl_4 . El XO_2 es un sólido blanco que funde a altas temperaturas (arriba de 1000°C). En condiciones normales, el XCl_4 es un líquido incoloro con punto de ebullición de 58°C . (a) El XCl_4 reacciona con agua para formar XO_2 y otro producto. ¿Cuál es la probable identidad del otro producto? (b) ¿Cree que el elemento X es un metal, un no metal o un metaloide? Explique su respuesta. (c) Mediante un libro de texto como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, intente determinar la identidad del elemento X.
- 7.67** Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: (a) óxido de bario con agua, (b) óxido de hierro(II) con ácido perclórico, (c) trióxido de azufre con agua, (d) dióxido de carbono con hidróxido de sodio acuoso.
- 7.68** Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: (a) óxido de potasio con agua, (b) trióxido de difósforo con agua, (c) óxido de cromo(III) con ácido clorhídrico diluido, (d) dióxido de selenio con hidróxido de potasio acuoso.

Tendencias de grupo en metales y no metales

- 7.69** Compare los elementos sodio y magnesio con respecto a las propiedades siguientes: (a) configuración electrónica, (b) carga iónica más común, (c) primera energía de ionización, (d) reactividad con el agua, (e) radio atómico. Explique las diferencias entre los dos elementos.
- 7.70** (a) Compare las configuraciones electrónicas y los radios atómicos (vea la figura 7.7) del rubidio y la plata. ¿En qué aspecto sus configuraciones electrónicas son similares? Explique las diferencias entre los radios de los dos elementos. (b) Como sucede con el rubidio, la plata se encuentra por lo general como el ion $1+$, Ag^+ . Sin embargo, la plata es mucho menos reactiva. Explique estas observaciones.
- 7.71** (a) ¿Por qué el calcio es en general más reactivo que el magnesio? (b) ¿Por qué el calcio es en general menos reactivo que el potasio?
- 7.72** (a) ¿Por qué el cesio es más reactivo con agua que el litio? (b) Uno de los metales alcalinos reacciona con oxígeno para formar una sustancia sólida blanca. Cuando esta sustancia se disuelve en agua, la disolución da una prueba positiva para peróxido de hidrógeno, H_2O_2 . Cuando se prueba la disolución en la flama de un mechero, se produce una flama lila-púrpura. ¿Cuál es la probable identidad del metal? (c) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la sustancia blanca con agua.
- 7.73** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: (a) Potasio metálico se quema en una atmósfera de gas cloro. (b) Se vierte óxido de estroncio en agua. (c) Una superficie fría del metal litio es expuesta al gas oxígeno. (d) El metal sodio reacciona con azufre fundido.
- 7.74** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: (a) Se agrega cesio al agua. (b) Se agrega estroncio al agua. (c) Sodio reacciona con oxígeno. (d) Calcio reacciona con yodo.
- 7.75** (a) Si clasificamos los elementos del segundo periodo (Li-Ne) en orden de primera energía de ionización creciente, ¿en dónde encajaría el hidrógeno en esta serie? (b) Si ahora clasificamos los elementos del tercer periodo (Na-Ar) en orden de primera energía de ionización creciente, ¿en dónde encajaría el litio en esta serie? (c) ¿Son consistentes estas series con la asignación del hidrógeno como un no metal y el litio como un metal?
- 7.76** (a) Como describimos en la sección 7.7, los metales alcalinos reaccionan con hidrógeno para formar hidruros y reaccionan con halógenos, por ejemplo el flúor, para formar halogenuros. Compare las funciones del hidrógeno y del halógeno en estas reacciones. ¿En qué sentido se parecen las formas del hidrógeno y los halógenos en los productos? (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del flúor con calcio y para la reacción de hidrógeno con calcio. ¿Cuáles son las similitudes entre los productos de estas reacciones?
- 7.77** Compare los elementos flúor y cloro con respecto a las propiedades siguientes: (a) configuración electrónica, (b) carga iónica más común, (c) primera energía de ionización, (d) reactividad con el agua, (e) afinidad electrónica, (f) radio atómico. Explique las diferencias entre los dos elementos.
- 7.78** Poco se sabe respecto a las propiedades del astato, At, debido a su rareza y alta reactividad. Sin embargo, es posible que hagamos predicciones respecto a sus propiedades. (a) ¿Cree que el elemento pudiera ser un gas, un líquido o un sólido a temperatura ambiente? Explique su respuesta. (b) ¿Cuál es la fórmula química del compuesto que se forma con Na?
- 7.79** Hasta principios de la década de 1960 los elementos del grupo 8A se conocían como gases inertes; antes de que se les llamara gases raros. El término gases raros fue desechado después de descubrir que el argón representaba solamente el 1% de la atmósfera de la Tierra. (a) ¿Por qué se desechó el término de gases inertes? (b) ¿Qué descubrimiento provocó este cambio de nombre? (c) ¿Con qué nombre se conoce a este grupo actualmente?
- 7.80** ¿Por qué el xenón reacciona con el flúor, mientras que el neón no lo hace?
- 7.81** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: (a) El ozono se descompone en dióxido de oxígeno O_2 . (b) El xenón reacciona con flúor (escriba tres ecuaciones diferentes). (c) El azufre reacciona con gas hidrógeno. (d) El flúor reacciona con agua.
- 7.82** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: (a) El cloro reacciona con agua. (b) El bario metálico se calienta en una atmósfera de gas hidrógeno. (c) El litio reacciona con azufre. (d) El flúor reacciona con magnesio metálico.

EJERCICIOS ADICIONALES

- 7.83** Considere los elementos estables hasta el plomo ($Z = 82$). ¿En cuántos casos los pesos atómicos de los elementos se encuentran en orden inverso con respecto a sus números atómicos?, ¿cuál es la explicación para estos casos?
- 7.84** (a) ¿Qué electrón tiene menos energía, un $4s$ o un $4p$ dentro de un átomo de As? (b) ¿De qué forma podemos utilizar el concepto de carga nuclear efectiva para explicar la respuesta al inciso (a)?
- 7.85** (a) Si los electrones centrales fueran totalmente efectivos al proteger a los electrones de valencia, y los electrones de valencia no proporcionarían protección alguna entre sí, ¿cuál sería la carga nuclear efectiva sobre los electrones de valencia $3s$ y $3p$ en el P? (b) Repita estos cálculos con las reglas de Slater. (c) Cálculos detallados indican que la carga nuclear efectiva es $5.6+$ para los electrones $3s$, y $4.9+$ para los electrones $3p$. ¿Por qué difieren los valores para los electrones $3p$ y $3s$? (d) ¿Si elimina un solo electrón de un átomo de P, de cuál orbital saldría? Explique su respuesta.
- 7.86** Casi toda la masa de un átomo se encuentra en su núcleo, el cual tiene un radio muy pequeño. Cuando los átomos se

enlazan (por ejemplo, dos átomos de flúor en F_2), ¿por qué la distancia que separa los núcleos es mucho más grande que los radios de los núcleos?

- [7.87] Considere el cambio en la carga nuclear efectiva que experimenta un electrón $2p$ mientras recorremos la tabla desde el C hasta el N. (a) Basándose en un modelo sencillo en el que los electrones centrales protegen por completo a los electrones de valencia del núcleo, y los electrones de valencia no protegen a otros electrones de valencia, ¿cuál es su predicción para la Z_{ef} desde el C hasta el N? (b) ¿Qué cambio puede predecir utilizando las reglas de Slater? (c) El cambio real en Z_{ef} del C al N es $0.70+$. ¿Cuál es el método más exacto para obtener la estimación de la Z_{ef} ? (d) El cambio en Z_{ef} desde el N hasta el O es más pequeño que el de C a N. ¿Podría explicar esta observación?

7.88 Al movernos a través de un periodo de la tabla periódica, ¿por qué los tamaños de los elementos de transición cambian más gradualmente que los tamaños de los elementos representativos?

7.89 En la serie de los hidruros del grupo 5A, de fórmula general MH_3 , las distancias medidas entre los enlaces son $P-H$, $1.419 \text{ \AA}$; $As-H$, $1.519 \text{ \AA}$; $Sb-H$, $1.707 \text{ \AA}$. (a) Compare estos valores con los resultados estimados mediante los radios atómicos de la figura 7.7. (b) Explique el incremento continuo en la distancia de enlace $M-H$ en esta serie, en términos de las configuraciones electrónicas de los átomos M.

7.90 Es posible producir compuestos de la forma $GeClH_3$, $GeCl_2H_2$ y $GeCl_3H$. ¿Cuáles valores puede predecir para las longitudes de los enlaces $Ge-H$ y $Ge-Cl$ en estos compuestos?

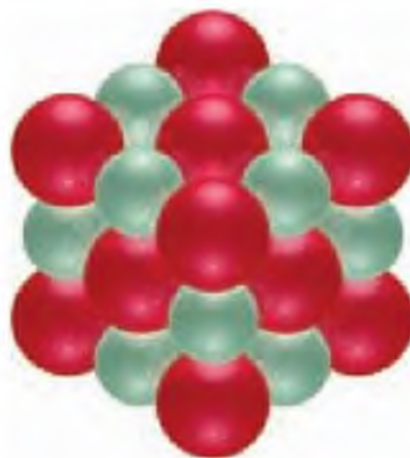
7.91 Observe en la siguiente tabla que el incremento en el radio atómico al moverse de Zr a Hf es más pequeño que al moverse de Y a La. Sugiera una explicación de este efecto.

Radios atómicos (Å)			
Sc	1.44	Ti	1.36
Y	1.62	Zr	1.48
La	1.69	Hf	1.50

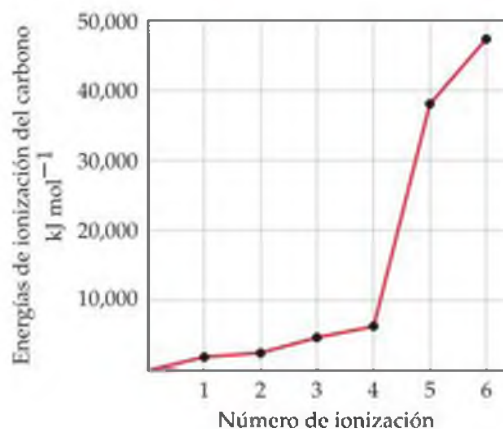
7.92 El recuadro “La química y la vida” sobre el tamaño iónico, de la sección 7.3 compara los radios iónicos del Zn^{2+} y el Cd^{2+} . (a) ¿Qué ion $2+$ de otro elemento parece ser el más evidente para compararlo con Zn^{2+} y Cd^{2+} ? (b) Con referencia a la figura 2.24, ¿el elemento del inciso (a) es esencial para la vida? (c) Estime el radio iónico del ion $2+$ del elemento del inciso (a). Explique cualquier suposición que haya hecho. (d) ¿Esperaría que el ion $2+$ del elemento en el inciso (a) sea fisiológicamente más parecido al Zn^{2+} o al Cd^{2+} ? (e) Utilice un libro de consulta o una búsqueda en la Web para determinar si el elemento en el inciso (a) es tóxico para los humanos.

- [7.93] La sustancia iónica óxido de estroncio, SrO , se forma a partir de la reacción directa del estroncio metálico con oxígeno molecular. La organización de los iones en el SrO sólido es análoga a la del $NaCl$ sólido (vea la figura 2.23) que aparece a continuación. (a) Escriba una ecuación balanceada para la formación de $SrO(s)$ a partir de sus elementos. (b) Basándose en los radios iónicos de la figura 7.8, prediga

la longitud del lado del cubo en la figura (la distancia desde el centro de un átomo en una esquina hacia el centro de un átomo en una esquina vecina). (c) La densidad experimental del SrO es de 5.10 g/cm^3 . Dada su respuesta en el inciso (b), ¿cuál es el número de unidades formulares del SrO contenidas en el cubo de la figura? (En el capítulo 11 explicaremos con más detalle estructuras como éstas).



7.94 Explique las variaciones en las energías de ionización del carbono, tal como aparecen en la gráfica siguiente:



7.95 ¿Está de acuerdo con la siguiente afirmación? “Un valor negativo para la afinidad electrónica de un átomo ocurre cuando los electrones más externos se protegen entre sí de manera incompleta del núcleo”. Si no, modifíquelo para corregirlo desde su punto de vista. Aplique la afirmación como está escrita o como la corrigió para explicar por qué la afinidad electrónica del bromo es -325 kJ/mol y la de su átomo cercano Kr es > 0 .

7.96 Utilice los diagramas de orbitales para ilustrar lo que sucede cuando un átomo de oxígeno gana dos electrones. ¿Por qué es tan difícil agregar un tercer electrón al átomo?

- [7.97] Utilice configuraciones electrónicas para explicar las observaciones siguientes: (a) La primera energía de ionización del fósforo es mayor que la del azufre. (b) La afinidad electrónica del nitrógeno es menor (menos negativa) que las del carbono y del oxígeno. (c) La segunda energía de ionización del oxígeno es más grande que la primera energía de ionización del flúor. (d) La tercera energía de ionización del manganeso es más grande que la del cromo y el hierro.

- 7.98** La siguiente tabla proporciona las afinidades electrónicas, en kJ/mol, para los metales del grupo 1B y del grupo 2B: (a) ¿Por qué las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 2B son mayores que cero? (b) ¿Por qué las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 1B se hacen más negativas al recorrer el grupo hacia abajo? [Sugerencia: revise las tendencias en la afinidad electrónica de otros grupos al recorrer la tabla periódica hacia abajo].

Cu -119	Zn > 0
Ag -126	Cd > 0
Au -223	Hg > 0

- 7.99** El hidrógeno es un elemento inusual debido a que en ocasiones se comporta como un metal alcalino, y en otras, como un no metal. Sus propiedades se pueden explicar en parte mediante su configuración electrónica, y mediante los valores de su energía de ionización y su afinidad electrónica. (a) Explique por qué la afinidad electrónica del hidrógeno está más cercana a los valores para los elementos alcalinos que para los halógenos. (b) ¿Es verdadera la siguiente afirmación? “El hidrógeno tiene el radio atómico enlazante más pequeño de cualquier elemento que forme compuestos químicos.” Si no lo es, corríjala. Si así es, explíquelo en términos de su configuración electrónica. (c) Explique por qué la energía de ionización del hidrógeno es más cercana a los valores para los halógenos que para los metales alcalinos.
- [7.100]** La primera energía de ionización de la molécula de oxígeno es la energía necesaria para el proceso siguiente:



La energía necesaria para este proceso es 1175 kJ/mol, muy similar a la primera energía de ionización del Xe. ¿Podría esperar que el O_2 reaccione con el F_2 ? Si es así, sugiera un producto o productos para esta reacción.

- 7.101** De acuerdo con la lectura de este capítulo, organice los elementos siguientes en orden de punto de fusión creciente: K, Br_2 , Mg y O_2 . Explique los factores que determinan el orden.
- 7.102** El estroncio se utiliza en gran cantidad de procesos industriales. No es una sustancia muy peligrosa, pero la ingestión, aunque en bajos niveles, podría afectar la salud de los niños. El estroncio radiactivo es muy peligroso; fue un subproducto de las pruebas de armas nucleares y tuvo una gran distribución después de las pruebas nucleares. El calcio es muy común en el ambiente, incluso en productos alimenticios, y con frecuencia está presente en el agua potable. Explique las similitudes y las diferencias entre el calcio y el estroncio, e indique cómo y por qué podría esperarse que el estroncio acompañe al calcio en los suministros de agua, que se utilizan en las plantas, y en otras cosas más.
- [7.103]** Existen ciertas similitudes en las propiedades que existen entre el primer miembro de cualquier familia periódica y el elemento localizado debajo de él y a la derecha de la tabla periódica. Por ejemplo, de alguna manera el Li se asemeja al Mg, el Be se asemeja al Al, y así sucesivamente. A esta observación se le llama la relación diagonal. Mediante el uso de lo que aprendimos en el capítulo, ofrezca una explicación posible para esta relación.
- [7.104]** Un historiador descubre un cuaderno de notas del siglo XIX en el que se registraron algunas observaciones que datan de 1822, sobre una sustancia que se pensaba podía ser un nuevo elemento. Aquí tenemos algunos de los datos registrados en el cuaderno: Dúctil, blanco plateado, de aspecto metálico. Más blando que el plomo. Sin reacción al agua. Estable en el aire. Punto de fusión: 153 °C. Densidad: 7.3 g/cm³. Conductividad eléctrica: 20% la del cobre. Dureza: Cerca del 1% la dureza del hierro. Cuando se calientan 4.20 g del elemento desconocido con oxígeno en exceso, se forman 5.08 g de un sólido blanco. El sólido se puede sublimar al calentarlo a más de 800 °C. (a) Utilizando la información del libro y de un manual de química, y permitiendo posibles variaciones en los números de los valores actuales, identifique el elemento registrado. (b) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción con el oxígeno. (c) A juzgar por la figura 7.2, ¿es posible que este investigador del siglo XIX haya sido el primero en descubrir un nuevo elemento?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- [7.105]** Moseley estableció el concepto de número atómico al estudiar los rayos X emitidos por los elementos. Los rayos X emitidos por algunos elementos tienen las siguientes longitudes de onda:

Elemento	Longitud de onda (Å)
Ne	14.610
Ca	3.358
Zn	1.435
Zr	0.786
Sn	0.491

(a) Calcule la frecuencia, ν , de los rayos X que emite cada uno de los elementos, en Hz. (b) Utilizando papel para

graficar (o un software apropiado de computadora), grafique la raíz cuadrada de ν en función del número atómico del elemento. ¿Qué puede observar en la gráfica? (c) Explique cómo es que la gráfica del inciso (b) permitió a Moseley predecir la existencia de elementos aún no descubiertos. (d) Utilice el resultado del inciso (b) para predecir la longitud de onda de los rayos X que emite el hierro. (e) Un elemento en particular emite rayos X con una longitud de onda de 0.980 Å. ¿De qué elemento cree usted que se trate?

- [7.106]** (a) Escriba la configuración electrónica para el Li, y estime la carga nuclear efectiva que experimenta su electrón de valencia. (b) La energía de un electrón en un átomo o ion de un solo electrón es igual a $(-2.18 \times 10^{-18} \text{ J})$

$$(-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) \text{ en donde } Z \text{ es la carga nuclear y}$$

n es el número cuántico principal del electrón. Estime la primera energía de ionización del Li. (c) Compare el resul-

tado de su cálculo con el valor reportado en la tabla 7.4 explique la diferencia. (d) ¿Cuál es el valor de la carga nuclear efectiva que da el valor apropiado para la energía de ionización? ¿Concuerda esto con su explicación del inciso (c)?

- [7.107] Una manera de medir las energías de ionización es la espectroscopia fotoelectrónica (PES, por sus siglas en inglés), una técnica basada en el efecto fotoeléctrico. (Sección 6.2) En la PES, la luz monocromática se dirige hacia una muestra, lo que provoca la emisión de electrones. Se mide la energía cinética de los electrones emitidos. La diferencia entre la energía de los fotones y la energía cinética de los electrones corresponde a la energía necesaria para eliminar los electrones (es decir, la energía de ionización). Suponga que se realiza un experimento PES en el cual el vapor de mercurio es irradiado con luz ultravioleta con una longitud de onda de 58.4 nm. (a) ¿Cuál es la energía de un fotón de esta luz, en eV? (b) Escriba una ecuación que muestre el proceso que corresponde a la primera energía de ionización del Hg. (c) Al medirse la energía cinética de los electrones emitidos se obtiene 10.75 eV. ¿Cuál es la primera energía de ionización del Hg, en kJ/mol? (d) ¿Con referencia a la figura 7.11, determine cuál de los elementos halógenos tiene la primera energía de ionización más cercana a la del mercurio?

- 7.108 Considere la transferencia en fase gaseosa de un electrón de un átomo de sodio a un átomo de cloro:



(a) Escriba la reacción como la suma de dos reacciones, una que se relacione con una energía de ionización y otra que se relacione con la afinidad electrónica. (b) Utilice el resultado del inciso (a), la información del capítulo y la ley de Hess para calcular la entalpía de la reacción de arriba. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (c) La reacción entre el sodio metálico y el cloro gaseoso es altamente exotérmica y produce NaCl(s) , cuya estructura explicamos en la sección 2.7. Comente sobre esta observación relativa a la entalpía calculada para la reacción en fase gaseosa antes mencionada.

- [7.109] Cuando el magnesio metálico se quema en el aire (Figura 3.5), se generan dos productos. Uno es óxido de magnesio, MgO . El otro es el producto de la reacción de Mg con nitrógeno molecular, nitruro de magnesio. Cuando se agrega agua al nitruro de magnesio, reacciona para formar óxido de magnesio y amoníaco gaseoso. (a) De acuerdo con la carga del ion nitruro (Tabla 2.5), prediga la fórmula del nitruro de magnesio. (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del nitruro de magnesio con agua. ¿Qué fuerza impulsa esta reacción? (c) En un experimento, un trozo de cinta de magnesio hace combustión con aire en un crisol. La masa de la mezcla de MgO y nitruro de mag-

nesio después de la combustión es 0.470 g. Al agregar agua al crisol, ocurre otra reacción, el crisol se calienta hasta sequedad y el producto final es una muestra de 0.486 g de MgO . ¿Calcule el porcentaje en masa del nitruro de magnesio en la mezcla obtenida después de la combustión inicial? (d) El nitruro de magnesio también se puede formar mediante la reacción del metal con amoníaco a alta temperatura. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Si una cinta de 6.3 g de Mg reacciona con 2.57 g de $\text{NH}_3(\text{g})$ y la reacción es completa, ¿qué componente es el reactivo limitante?, ¿qué masa de $\text{H}_2(\text{g})$ se forma en la reacción? (e) La entalpía de formación estándar del nitruro de magnesio sólido es -461.08 kJ/mol . Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción entre el magnesio metálico y el amoníaco gaseoso.

- 7.110 (a) La longitud de enlace Bi—Br experimental en el tribromuro de bismuto, BiBr_3 , es 2.63 Å. De acuerdo con este valor y con los datos de la figura 7.7, prediga el radio atómico del Bi. (b) El tribromuro de bismuto es soluble en una disolución ácida. Se forma mediante el tratamiento del óxido de bismuto(III) sólido con ácido bromhídrico acuoso. Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. (c) Aunque el óxido de bismuto(III) es soluble en disoluciones ácidas y es insoluble en disoluciones básicas tales como NaOH(ac) . Según estas propiedades, ¿el bismuto tiene características de un elemento metálico, metaloide o no metálico? (d) Al tratar el bismuto con flúor gaseoso se forma BiF_5 . Utilice la configuración electrónica del Bi para explicar la formación de un compuesto con esta fórmula. (e) Aunque es posible formar BiF_5 de la manera descrita anteriormente, no se conocen pentahalógenuros de bismuto con los otros halógenos. Explique por qué podría formarse pentahalógeno con flúor, pero no con otros halógenos. ¿Cómo se relaciona el comportamiento del bismuto con el hecho de que el xenón reacciona con flúor para formar compuestos, pero no con otros halógenos?

- 7.111 Con frecuencia, el superóxido de potasio, KO_2 , se usa en máscaras de oxígeno (como las que utilizan los bomberos), debido a que el KO_2 reacciona con CO_2 para liberar oxígeno molecular. Los experimentos indican que 2 moles de $\text{KO}_2(\text{s})$ reaccionan con cada mol de $\text{CO}_2(\text{g})$. (a) Los productos de la reacción son $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$. Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre $\text{KO}_2(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. (b) Indique el número de oxidación para cada átomo involucrado en la reacción del inciso (a). ¿Cuáles elementos se oxidan y cuáles se reducen? (c) ¿Cuál es la masa de $\text{KO}_2(\text{s})$ necesaria para consumir 18.0 g de $\text{CO}_2(\text{g})$? ¿Cuánta masa de $\text{O}_2(\text{g})$ se produce durante esta reacción?



CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS ENLACES QUÍMICOS



LOS BLANCOS ACANTILADOS DE DOVER al suroeste de Inglaterra están formados en su mayoría de yeso, una forma porosa de la piedra caliza. La calcita mineral, con una composición de CaCO_3 , es la sustancia química que predomina tanto en el yeso como en la piedra caliza. Gran parte de la calcita terrestre es producida por organismos marinos, los cuales combinan iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} para formar conchas de CaCO_3 . La presencia de iones CO_3^{2-} en los océanos puede deberse al CO_2 disperso en la atmósfera.

8.1 Enlaces químicos, símbolos de Lewis y la regla del octeto

Podemos caracterizar de forma general a los enlaces químicos en tres tipos: *iónico, covalente y metálico*.

Al evaluar los enlaces, los *símbolos de Lewis* proporcionan una notación abreviada útil para dar seguimiento a los electrones de valencia en átomos y en iones.

8.2 Enlace iónico

Veremos que en las sustancias iónicas los átomos se mantienen unidos por atracciones electrostáticas entre iones con cargas opuestas. Estudiaremos los aspectos energéticos de la formación de sustancias iónicas y describiremos la *energía de red* de estas sustancias.

8.3 Enlace covalente

Veremos también que los átomos de sustancias moleculares se mantienen unidos porque comparten uno o más pares de electrones entre los átomos. En general, los electrones se comparten de tal forma que cada átomo obtiene un *octeto* de electrones.

8.4 Polaridad de enlace y electronegatividad

Definimos la *electronegatividad* como la capacidad de un átomo en un compuesto de atraer electrones hacia sí mismo. En general, los pares de electrones se comparten de forma no equitativa entre átomos con diferente electronegatividad, lo que da origen a los *enlaces covalentes polares*.

8.5 Representación de las estructuras de Lewis

Veremos que las *estructuras de Lewis* son una forma sencilla, pero poderosa, de predecir los patrones de los

enlaces covalentes dentro de las moléculas. Además de la regla del octeto, veremos que el concepto de *carga formal* puede utilizarse para identificar la estructura de Lewis más favorable.

8.6 Estructuras de resonancia

Veremos que, en algunos casos, es posible representar más de una estructura de Lewis equivalente para una molécula o ion poliatómico. En tales casos, la estructura real es una combinación de dos o más estructuras de Lewis, llamadas *estructuras de resonancia*.

8.7 Excepciones a la regla del octeto

Veremos que la regla del octeto es más una guía que una regla inviolable. Entre las excepciones a la regla del octeto se encuentran las moléculas con un número impar de electrones; las moléculas en donde grandes diferencias en la electronegatividad evitan que un átomo complete su octeto; y, más comúnmente, las moléculas donde un elemento del tercer periodo o menor obtiene más de un octeto de electrones.

8.8 Fuerza de los enlaces covalentes

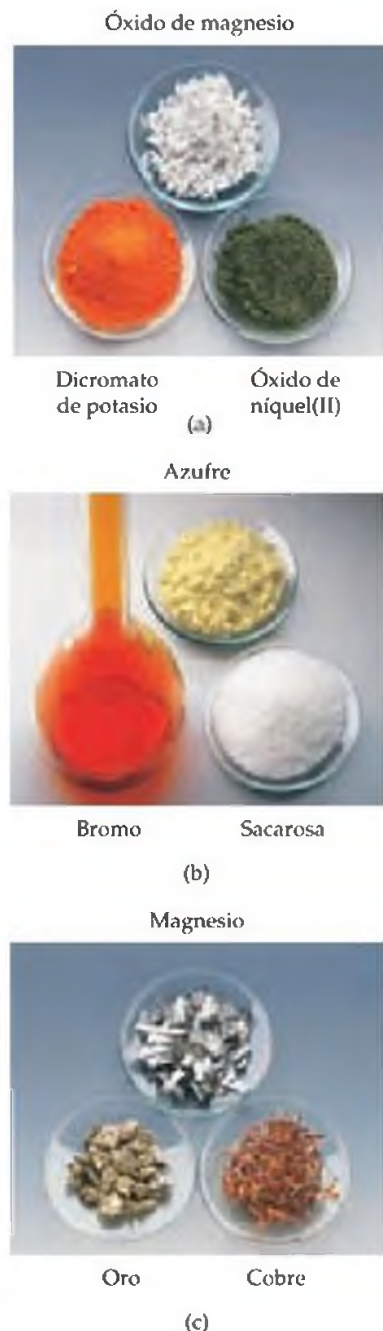
Veremos que la fuerza de los enlaces varía de acuerdo con el número de pares de electrones compartidos, así como por otros factores. Podemos utilizar valores de *entalpía de enlace promedio* para estimar entalpías de reacciones en los casos en que no se cuenta con datos termodinámicos como los calores de formación.

EL CARBONATO DE CALCIO, CaCO_3 , ES UNO DE LOS COMPUESTOS MÁS INTERESANTES Y VERSÁTILES del planeta. Representa alrededor del 4% de la corteza terrestre y es el componente principal de rocas como la piedra caliza y el mármol. Los blancos acantilados de Dover, en el suroeste de Inglaterra, son una de las formaciones de CaCO_3

más famosas. Los acantilados consisten en prácticamente de una forma porosa de la piedra caliza, llamada yeso.

A diferencia de la mayoría de las sustancias inorgánicas, el CaCO_3 se utiliza mucho por los organismos vivos, y se encuentra en objetos como conchas marinas, corales, cascarones de huevos y perlas. El carbonato de calcio desempeña una función en la química compleja asociada con el efecto invernadero, debido a que se forma en los océanos por la reacción entre iones calcio y dióxido de carbono disuelto. Cuando la piedra caliza se calienta a elevadas temperaturas, el CaCO_3 se descompone en CaO sólido (la cal viva que es tan importante para la industria química) y en CO_2 gaseoso.

▼ **Figura 8.1 Enlaces químicos.**
Ejemplos de sustancias en las que encontramos enlaces (a) iónicos, (b) covalentes y (c) metálicos.



El carbonato de calcio experimenta estas reacciones porque los átomos del CaCO_3 permanecen unidos por una combinación de dos tipos diferentes de enlaces. Los átomos de carbono y de oxígeno que forman el ion carbonato comparten electrones de valencia, lo que resulta en la formación de *enlaces covalentes*. Los iones con cargas opuestas, Ca^{2+} y CO_3^{2-} , están unidos por atracciones electrostáticas, las cuales se conocen como *enlaces iónicos*.

Las propiedades de las sustancias se determinan en gran medida por los *enlaces químicos* que mantienen unidos a sus átomos. ¿Qué determina el tipo de enlace en cada sustancia? ¿Cómo es que las características de estos enlaces dan lugar a diferentes propiedades físicas y químicas? Las claves para responder a la primera pregunta se encuentran en las estructuras electrónicas de los átomos involucrados, las cuales explicamos en los capítulos 6 y 7. En éste y el siguiente capítulo analizaremos la relación entre las estructuras electrónicas de los átomos y los enlaces químicos que forman. También veremos cómo es que las propiedades de las sustancias iónicas y covalentes surgen a partir de distribuciones de la carga electrónica dentro de los átomos, iones y moléculas.

8.1 ENLACES QUÍMICOS, SÍMBOLOS DE LEWIS Y LA REGLA DEL OCTETO

Siempre que dos átomos o iones están unidos fuertemente entre sí, decimos que hay un **enlace químico** entre ellos. Existen tres tipos generales de enlaces químicos: iónico, covalente y metálico. La figura 8.1 ◀ muestra ejemplos de sustancias en las que encontramos cada uno de estos tipos de fuerzas de atracción.

El término **enlace iónico** se refiere a fuerzas electrostáticas que existen entre iones con cargas opuestas. Los iones pueden formarse a partir de átomos mediante la transferencia de uno o más electrones de un átomo a otro. Las sustancias iónicas por lo general resultan de la interacción de metales del lado izquierdo de la tabla periódica, con no metales del lado derecho de la tabla (excluyendo a los gases nobles, grupo 8A). En la sección 8.2 explicaremos el enlace iónico.

Un **enlace covalente** se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. Los ejemplos más conocidos de enlaces covalentes son los que se aprecian en las interacciones entre elementos no metálicos. Dedicamos gran parte de este capítulo y del siguiente a describir y comprender los enlaces covalentes.

Los **enlaces metálicos** se encuentran en los metales como el cobre, hierro y aluminio. Cada átomo de un metal se encuentra unido a varios átomos vecinos. Los electrones de enlace se encuentran relativamente libres para moverse a través de la estructura tridimensional del metal. Los enlaces metálicos dan lugar a propiedades metálicas típicas, como la elevada conductividad eléctrica y el brillo. En el capítulo 23 analizaremos estos enlaces.

Símbolos de Lewis

Los electrones involucrados en el enlace químico son los *electrones de valencia*, los cuales, en casi todos los átomos, son aquellos que se encuentran en la capa ocupada más externa de un átomo. (Sección 6.8) El químico estadounidense G.N. Lewis (1875-1946) sugirió una forma sencilla de mostrar los electrones de valencia de un átomo y de darles seguimiento durante la formación del enlace, por medio de lo que ahora se conoce como *símbolos de electrón-punto de Lewis*, o simplemente *símbolos de Lewis*.

El **símbolo de Lewis** para un elemento consiste en el símbolo químico del elemento más un punto para cada electrón de valencia. Por ejemplo, el azufre tiene la configuración electrónica $[\text{Ne}]3s^23p^4$; por lo tanto, su símbolo de Lewis muestra seis electrones de valencia:



Los puntos se colocan en los cuatro lados del símbolo atómico: arriba, abajo, izquierda y derecha. Cada lado puede acomodar hasta dos electrones. Los cuatro lados del símbolo son equivalentes, lo que significa que elegir en qué lado acomodar el quinto y el sexto electrón se hace de manera arbitraria.

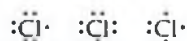
TABLA 8.1 ■ Símbolos de Lewis

Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis
Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
N	[He]2s ² 2p ³	·N·	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P·
O	[He]2s ² 2p ⁴	·O·	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	·S·
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F·	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl·
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	·Ne·	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	·Ar·

Las configuraciones electrónicas y los símbolos de Lewis para los elementos representativos de las segunda y tercera filas de la tabla periódica aparecen en la tabla 8.1 ▲. Observe que el número de electrones de valencia de cualquier elemento representativo es el mismo que el número de grupo del elemento. Por ejemplo, los símbolos de Lewis para el oxígeno y el azufre, miembros del grupo 6A, muestran seis puntos.

PIÉNSELO UN POCO

¿Son correctos los siguientes tres símbolos de Lewis?



La regla del octeto

Los átomos con frecuencia ganan, pierden o comparten electrones para alcanzar el mismo número de electrones que el gas noble que se encuentra más cerca de ellos en la tabla periódica. Los gases nobles tienen arreglos electrónicos muy estables, como lo demuestran sus energías de ionización elevadas, su poca afinidad por los electrones adicionales y su carencia general de reactividad química. (Sección 7.8) Como todos los gases nobles (excepto el He) tienen ocho electrones de valencia, muchos de los átomos que experimentan reacciones también terminan con ocho electrones de valencia. Esta observación dio lugar a un principio conocido como la **regla del octeto**: *los átomos tienden a ganar, perder o compartir electrones hasta que se encuentran rodeados por ocho electrones de valencia*.

Un octeto de electrones consiste en las subcapas llenas s y p de un átomo. En términos de los símbolos de Lewis, un octeto puede visualizarse como cuatro pares de electrones de valencia acomodados alrededor del átomo, como en el símbolo de Lewis para el Ne en la tabla 8.1. Existen excepciones a la regla del octeto, pero ésta proporciona un marco de trabajo útil para presentar muchos conceptos importantes sobre los enlaces.

8.2 ENLACE IÓNICO

Cuando el sodio metálico, Na(s), se pone en contacto con cloro gaseoso, Cl₂(g), ocurre una reacción violenta (Figura 8.2 ▼). El producto de esta reacción tan exotérmica es cloruro de sodio, NaCl(s):

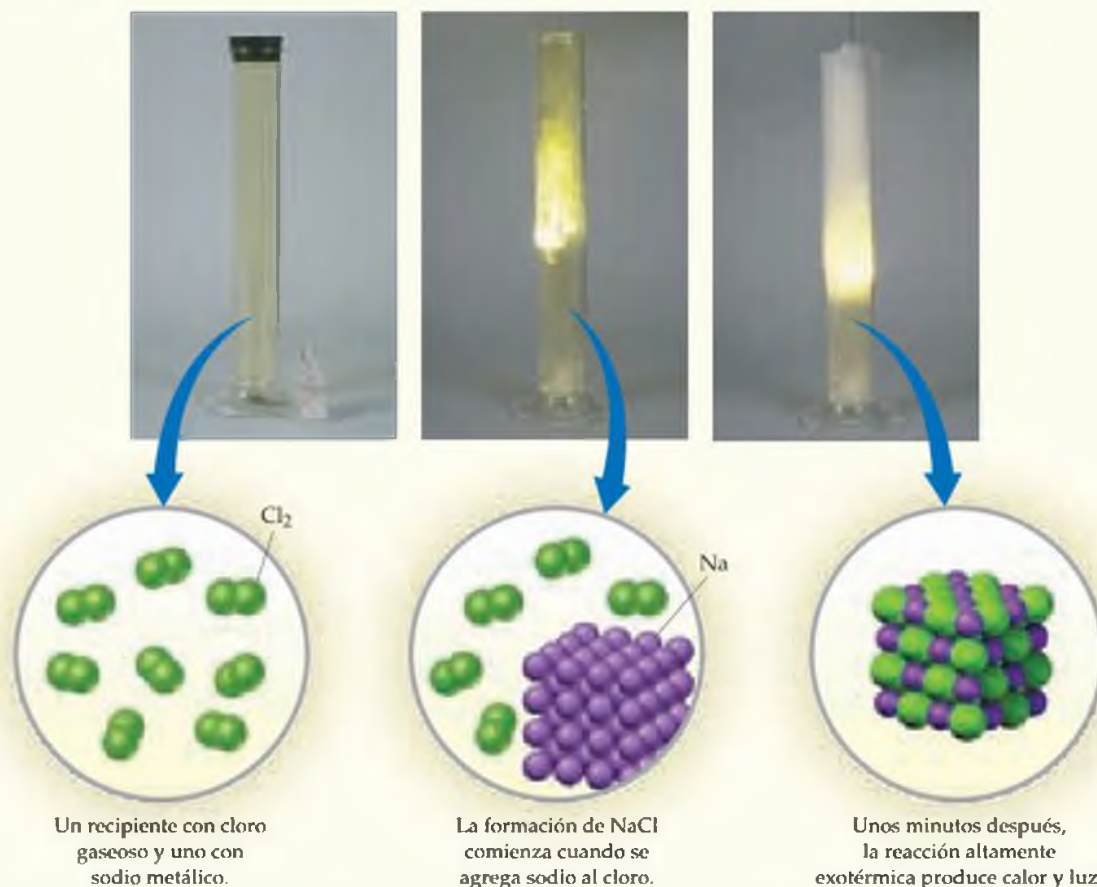


El cloruro de sodio está compuesto por iones Na⁺ y Cl⁻, los cuales están organizados en un arreglo tridimensional regular, como muestra la figura 8.3 ▼.

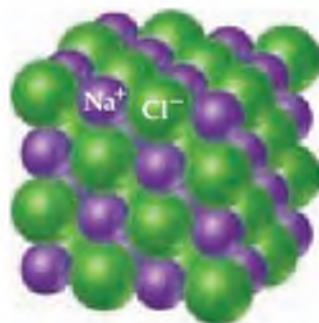
La formación de Na⁺ a partir del Na, y de Cl⁻ a partir de Cl₂ indica que un átomo de sodio perdió un electrón y que lo ganó un átomo de cloro; podemos visualizar esto como una *transferencia de electrones* del átomo de sodio al átomo de cloro. Dos de las propiedades atómicas explicadas en el capítulo 7 nos indican qué tan

FORMACIÓN DE CLORURO DE SODIO

Cuando reaccionan metales con no metales, los electrones se transfieren de los átomos del metal a los átomos del no metal, y se forman iones. La razón principal por la que los compuestos iónicos son estables es la atracción entre iones con cargas opuestas, lo cual los mantiene unidos, liberando energía y ocasionando que los iones formen un arreglo o red sólida.

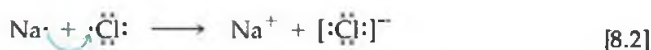


▲ Figura 8.2 Formación de cloruro de sodio.



▲ Figura 8.3 Estructura cristalina del cloruro de sodio. En este arreglo tridimensional de iones, cada ion Na^+ está rodeado por seis iones Cl^- , y cada ion Cl^- está rodeado por seis iones Na^+ .

fácil ocurre una transferencia de electrones: la energía de ionización, la cual indica qué tan fácil se puede eliminar un electrón de un átomo, y la afinidad electrónica, la cual mide qué tanto puede un átomo ganar un electrón. (Secciones 7.4 y 7.5) La transferencia de electrones para formar iones con cargas opuestas ocurre cuando uno de los átomos cede con facilidad un electrón (baja energía de ionización), y el otro átomo gana con facilidad un electrón (alta afinidad electrónica). Por lo tanto, el NaCl es un compuesto iónico típico, ya que consiste en un metal con baja energía de ionización y un no metal de alta afinidad electrónica. Si utilizamos los símbolos de electrón-punto de Lewis (y mostramos un átomo de cloro en lugar de la molécula Cl_2), podemos representar esta reacción de la siguiente forma:



La flecha en azul indica la transferencia de un electrón del átomo de Na al átomo de Cl. Cada ion tiene un octeto de electrones, el octeto de Na^+ consiste en los electrones $2s^2 2p^6$ que se encuentran debajo del único electrón de valencia $3s$ del átomo de Na. Colocamos corchetes alrededor del ion cloruro para enfatizar que los ocho electrones se localizan en el ion Cl^- .

PIÉNSELO UN POCO

Describa las transferencias electrónicas que ocurren durante la formación de óxido de calcio a partir del calcio y el oxígeno elementales.

Aspectos energéticos de la formación de enlaces iónicos

Como muestra la figura 8.2, la reacción de sodio con cloro es *muy exotérmica*. De hecho, la ecuación 8.1 es la reacción de la formación de NaCl(s) a partir de sus elementos, por lo que el cambio de entalpía de la reacción es ΔH_f° para el NaCl(s) . En el apéndice C vemos que el calor de formación de otras sustancias iónicas también es muy negativo. ¿Cuáles factores hacen que la formación de compuestos iónicos sea tan exotérmica?

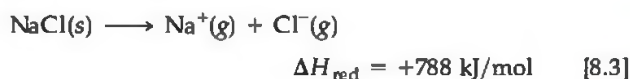
En la ecuación 8.2 representamos la formación del NaCl como la transferencia de un electrón del Na al Cl . Sin embargo, recuerde que cuando explicamos las energías de ionización, vimos que la pérdida de electrones por parte de un átomo siempre es un proceso endotérmico. ∞ (Sección 7.4) Por ejemplo, separar un electrón del Na(g) para formar ion $\text{Na}^+(\text{g})$ requiere 496 kJ/mol . Por el contrario, cuando un no metal gana un electrón, el proceso en general es exotérmico, de acuerdo con las afinidades electrónicas negativas de los elementos. ∞ (Sección 7.5) Por ejemplo, añadir un electrón al Cl(g) libera 349 kJ/mol . Si la transferencia de un electrón de un átomo a otro fuera el único factor para la formación de un enlace iónico, el proceso general no sería exotérmico. Por ejemplo, separar un electrón del Na(g) y añadirlo al Cl(g) es un proceso endotérmico que requiere $496 - 349 = 147 \text{ kJ/mol}$. Este proceso endotérmico corresponde a la formación de iones sodio y cloruro que están demasiado alejados; en otras palabras, el cambio de energía positivo supone que los iones no interactúan entre sí, lo que es muy diferente en los sólidos iónicos.

PIÉNSELO UN POCO

Considere las energías de ionización de los metales alcalinos y las afinidades electrónicas de los halógenos, dadas en el capítulo 7. ¿Podría encontrar un par en el que la transferencia de un electrón del metal alcalino hacia el halógeno fuera un proceso exotérmico?

La razón principal por la que los compuestos iónicos son estables es la atracción entre los iones de cargas distintas. Esta atracción mantiene unidos a los iones, liberando energía y ocasionando que los iones formen un arreglo sólido, o red, como la que muestra la figura 8.3 para el NaCl . Una medida de cuánta estabilidad resulta del arreglo de iones con cargas opuestas en un sólido iónico está dada por la **energía de red**, la cual es la *energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos*.

Para darnos una idea de este proceso en el caso del NaCl , imagine que la estructura que se muestra en la figura 8.3 se expande desde adentro, de tal forma que las distancias entre los iones aumentan hasta que los iones se encuentran muy alejados. Este proceso requiere 788 kJ/mol , que es el valor de la energía de red:



Observe que este proceso es altamente endotérmico. El proceso inverso, la unión de Na(g)^+ y Cl(g)^- para formar NaCl(s) , es por lo tanto muy exotérmico, $\Delta H = -788 \text{ kJ/mol}$.

La tabla 8.2 $\blacktriangleright$ presenta las energías de red del NaCl y otros compuestos iónicos. Todos son valores positivos grandes, lo que indica que en estos sólidos los iones se atraen fuertemente entre sí. La energía liberada por la atracción entre iones con cargas distintas, compensa en gran medida la naturaleza endotérmica de las energías de

TABLA 8.2 ■ Energías de red para algunos compuestos iónicos

Compuesto	Energía de red (kJ/mol)	Compuesto	Energía de red (kJ/mol)
LiF	1030	MgCl_2	2326
LiCl	834	SrCl_2	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

ionización y hace que la formación de compuestos iónicos sea un proceso exotérmico. Las atracciones fuertes también ocasionan que la mayoría de los materiales iónicos sean duros y quebradizos, con puntos de fusión elevados; por ejemplo, el NaCl funde a 801 °C.

La magnitud de la energía de red de un sólido depende de las cargas de los iones, sus tamaños y su arreglo en el sólido. En el capítulo 5 vimos que la energía potencial de dos partículas cargadas que interactúan está dada por

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [8.4]$$

En esta ecuación, Q_1 y Q_2 son las cargas de las partículas, d es la distancia entre sus centros y κ es una constante, $8.99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2$. ∞ (Sección 5.1) La ecuación 8.4 indica que la interacción atractiva entre dos iones con cargas opuestas aumenta cuando las magnitudes de sus cargas aumentan, y cuando la distancia entre sus centros disminuye. Por lo tanto, *para un arreglo dado de iones, la energía de red aumenta conforme aumentan las cargas de los iones y conforme disminuyen sus radios*. La magnitud de las energías de red depende en gran medida de las cargas iónicas, ya que los radios iónicos varían sólo en un intervalo limitado.

■ EJERCICIO RESUELTO 8.1 | Magnitudes de las energías de red

Sin consultar la tabla 8.2, acomode los siguientes compuestos iónicos en orden de energía de red creciente: NaF, CsI y CaO.

SOLUCIÓN

Análisis: A partir de las fórmulas de los tres compuestos iónicos, debemos determinar sus energías de red relativas.

Estrategia: Debemos determinar las cargas y los tamaños relativos de los iones en los compuestos. Entonces, podemos utilizar cualitativamente la ecuación 8.4 para determinar las energías relativas, ya que sabemos que entre más grandes sean las cargas iónicas, mayor será la energía y que entre más alejados estén los iones, menor será la energía.

Resolución: El NaF consiste en iones Na^+ y F^- ; el CsI en iones Cs^+ y I^- , y el CaO en iones Ca^{2+} y O^{2-} . Como el producto de las cargas, $Q_1 Q_2$, aparece en el numerador de la ecuación 8.4, la energía de red aumentará notablemente conforme se incrementen las cargas de los iones. Por lo tanto, esperamos que la energía de red del CaO, que tiene iones $2+$ y $2-$, sea la mayor de los tres.

Las cargas iónicas del NaF y CsI son iguales. Como resultado, la diferencia en sus energías de red dependerá de la diferencia en la distancia entre los centros de los iones en su red. Debido a que el tamaño iónico aumenta cuando descendemos un grupo en la tabla periódica (Sección 7.3), sabemos que el Cs^+ es más grande que el Na^+ , y que el I^- es más grande que el F^- . Por lo tanto, la distancia entre los iones Na^+ y F^- en el NaF será menor que la distancia entre los iones Cs^+ y I^- en el CsI. Como resultado, la energía de red del NaF debe ser mayor que la del CsI. Por lo tanto, el orden de energía creciente es $\text{CsI} < \text{NaF} < \text{CaO}$.

Comprobación: La tabla 8.2 confirma que el orden predicho es correcto.

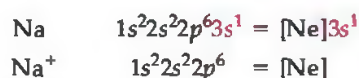
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué sustancia esperarías que tenga la energía de red más grande, MgF_2 , CaF_2 o ZrO_2 ?

Respuesta: ZrO_2 .

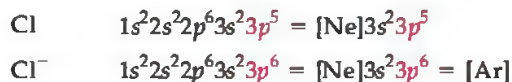
Configuraciones electrónicas de iones de los elementos de los bloques s y p

Comenzaremos con las configuraciones electrónicas de los iones que tratamos en la sección 7.4. Para complementar nuestra explicación sobre el enlace iónico, aquí continuaremos con el tema. Los aspectos energéticos de la formación de un enlace iónico nos ayudan a explicar por qué muchos iones tienden a tener configuraciones electrónicas de gas noble. Por ejemplo, el sodio pierde con facilidad un electrón para formar Na^+ , el cual tiene la misma configuración electrónica que el Ne:



Aun cuando la energía de red aumenta cuando la carga iónica aumenta, nunca encontramos compuestos iónicos que contengan iones Na^{2+} . El segundo electrón eliminado tendría que venir de una capa interna del átomo de sodio, y eliminar electrones de una capa interna requiere una gran cantidad de energía. [∞ \(Sección 7.4\)](#) El aumento en la energía de red no es suficiente para compensar la energía necesaria para eliminar un electrón de una capa interna. Por lo tanto, el sodio y los demás metales del grupo 1A se encuentran en sustancias iónicas sólo como iones $1+$.

Del mismo modo, la adición de electrones a los no metales es exotérmica o sólo ligeramente endotérmica, siempre y cuando los electrones sean añadidos a la capa de valencia. Entonces, un átomo de Cl acepta fácilmente un electrón para formar Cl^- , el cual tiene la misma configuración electrónica que el Ar:



Para formar un ion Cl^{2-} , el segundo electrón tendría que añadirse a la siguiente capa superior del átomo de Cl, lo cual es energéticamente desfavorable. Por lo tanto, nunca observamos iones Cl^{2-} en compuestos iónicos. De acuerdo con estos conceptos, esperamos que los compuestos iónicos de los metales representativos de los grupos 1A, 2A y 3A contengan cationes con cargas de $1+$, $2+$ y $3+$, respectivamente. Asimismo, los compuestos iónicos de los no metales representativos de los grupos 5A, 6A y 7A por lo general contienen aniones de carga $3-$, $2-$ y $1-$, respectivamente.

■ EJERCICIO RESUELTO 8.2 Cargas de iones

Prediga el ion formado por (a) Sr, (b) S, (c) Al.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos decidir cuántos electrones es más probable que ganen o pierdan los átomos del Sr, S y Al.

Estrategia: En cada caso, podemos utilizar la posición del elemento en la tabla periódica para predecir si formará un catión o un anión. Después podemos utilizar su configuración electrónica para determinar el ion que es probable que se forme.

Resolución: (a) El estroncio es un metal del grupo 2A y, por lo tanto, formará un catión. Su configuración electrónica es $[\text{Kr}]5s^2$, por lo que esperamos que los dos electrones de valencia puedan perderse fácilmente para dar un ion Sr^{2+} . (b) El azufre es un no metal del grupo 6A y, por lo tanto, la tendencia es encontrarlo como anión. Su configuración electrónica ($[\text{Ne}]3s^2 3p^4$) tiene dos electrones menos que la configuración de un gas noble. Entonces, esperamos que el azufre forme iones S^{2-} . (c) El aluminio es un metal del grupo 3A. Por lo tanto, esperamos que forme iones Al^{3+} .

Comprobación: Las cargas iónicas que predijimos aquí se confirman con las tablas 2.4 y 2.5.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga las cargas de los iones que se forman cuando el magnesio reacciona con el nitrógeno.

Respuesta: Mg^{2+} y N^{3-} .

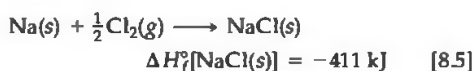
Iones de metales de transición

Debido a que las energías de ionización aumentan rápido con cada eliminación sucesiva de electrones, las energías de red de los compuestos iónicos son, por lo general, lo suficientemente grandes para compensar la pérdida de hasta sólo tres electrones de los átomos. Entonces, encontramos cationes con cargas de $1+$, $2+$ o $3+$ en compuestos iónicos. Sin embargo, la mayoría de los metales de transición tienen más de tres electrones más allá de un centro de gas noble. Por ejemplo, la plata tiene la configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. Los metales del grupo 1B (Cu, Ag, Au) con frecuencia se presentan como iones $1+$ (como en el CuBr y AgCl). Durante la formación de Ag^+ , se pierde el electrón $5s$, dejando una subcapa $4d$ completamente llena. Como en este ejemplo, los metales de transición generalmente no forman iones con una configuración de gas noble. La regla del octeto, aunque es útil, tiene un alcance limitado.

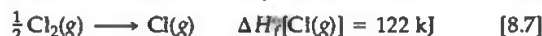
Recuerde que en la sección 7.4 explicamos que cuando un ion positivo se forma a partir de un átomo, los electrones que siempre se pierden primero son los de

La energía de red es un concepto útil porque se relaciona de manera directa con la estabilidad de un sólido iónico. Desafortunadamente, la energía de red no puede determinarse de manera directa por medios experimentales. Sin embargo, puede calcularse si visualizamos la formación de un compuesto iónico que ocurre en una serie de etapas bien definidas. Entonces, podemos utilizar la ley de Hess (Sección 5.6) para organizar estas etapas, de tal forma que obtengamos la energía de red del compuesto. De este modo, construimos un ciclo **Born-Haber**, un ciclo termoquímico llamado así en honor a los científicos alemanes Max Born (1882-1970) y Fritz Haber (1868-1934), quienes lo presentaron para analizar los factores que contribuyen a la estabilidad de los compuestos iónicos.

En el caso del ciclo Born-Haber para el NaCl, consideramos la formación del NaCl(s) a partir de los elementos Na(s) y Cl₂(g), por dos diferentes rutas, como muestra la figura 8.4. El cambio de entalpía por la ruta directa (flecha roja) es el calor de formación del NaCl(s):

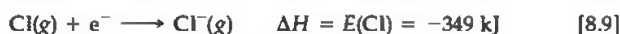


La ruta indirecta consiste en cinco etapas, las cuales se muestran con flechas verdes en la figura 8.4. Primero, generamos átomos de sodio gaseosos vaporizando el sodio metálico. Después, formamos átomos de cloro gaseosos rompiendo los enlaces en las moléculas de Cl₂. Los cambios de entalpía de estos procesos son entalpías de formación y están disponibles en el apéndice C:

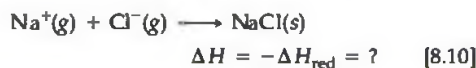


Ambos procesos son endotérmicos; se requiere energía para generar átomos de sodio y cloro gaseosos.

En las dos siguientes etapas eliminamos el electrón del Na(g) para formar Na⁺(g), y después añadimos el electrón al Cl(g) para formar Cl⁻(g). Los cambios de entalpía de estos procesos son iguales a la primera energía de ionización del Na, I₁(Na) y a la afinidad electrónica del Cl, denotada como E(Cl), respectivamente: (Secciones 7.4, 7.5)



Por último, combinamos los iones de sodio y cloro gaseosos para formar cloruro de sodio sólido. Como este proceso es precisamente el inverso de la energía de red (la descomposición de un sólido en iones gaseosos), el cambio de entalpía es el negativo de la energía de red, la cantidad que queremos determinar:



La suma de las cinco etapas de la ruta indirecta (flechas verdes) nos da NaCl(s) a partir de Na(s) y $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$. Por lo tanto, a partir de la ley de Hess sabemos que la suma de los cambios de entalpía de estas cinco etapas es igual a la de la ruta directa, indicada con la flecha roja, ecuación 8.5:

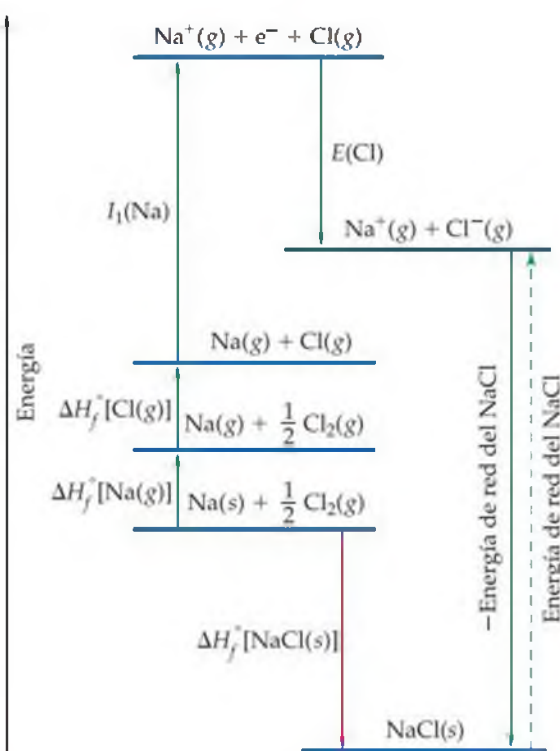
$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ[\text{NaCl(s)}] &= \Delta H_f^\circ[\text{Na(g)}] + \Delta H_f^\circ[\text{Cl(g)}] \\ &\quad + I_1(\text{Na}) + E(\text{Cl}) - \Delta H_{\text{red}} \\ -411 \text{ kJ} &= 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - \Delta H_{\text{red}} \end{aligned}$$

Si resolvemos para ΔH_{red} :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{red}} &= 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} + 411 \text{ kJ} \\ &= 788 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la energía de red del NaCl es 788 kJ/mol.

Ejercicios relacionados: 8.26, 8.27 y 8.28.



▲ Figura 8.4 Ciclo de Born-Haber. Esta representación muestra las relaciones energéticas de la formación de sólidos iónicos a partir de sus elementos. Mediante la ley de Hess, la entalpía de formación del NaCl(s) a partir de sodio y cloro elementales (Ecuación 8.5) es igual a la suma de las energías de varias etapas individuales (Ecuaciones 8.6 a 8.10).

la subcapa que tiene el valor más grande de n . Por lo tanto, durante la formación de iones, los metales de transición primero pierden los electrones de la capa de valencia s , y después todos los electrones d necesarios para alcanzar la carga del ion. Consideremos al Fe, el cual tiene la configuración electrónica [Ar]3d⁶4s². Durante la formación del ion Fe²⁺, se pierden los dos electrones 4s, lo que origina una configuración [Ar]3d⁶. La eliminación de un electrón adicional da el ion Fe³⁺, cuya configuración electrónica es [Ar]3d⁵.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué elemento forma un ion 2^+ que tiene la configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^8$?

8.3 ENLACE COVALENTE

Las sustancias iónicas poseen varias propiedades características. Por lo general son sustancias quebradizas con puntos de fusión elevados y por lo general son cristalinas. Además, los cristales iónicos pueden romperse; es decir, separarse a lo largo de superficies planas lisas. Estas características resultan de las fuerzas electrostáticas que mantienen a los iones en arreglos tridimensionales rígidos y bien definidos, como el que muestra la figura 8.3.

La gran mayoría de las sustancias químicas no tienen las características de los materiales iónicos. Muchas de las sustancias con las que tenemos contacto en la vida diaria, como el agua, tienden a ser gases, líquidos o sólidos con bajos puntos de fusión. Muchas, como la gasolina, se evaporan con rapidez. Otras son flexibles en sus formas sólidas, por ejemplo, las bolsas plásticas y la parafina.

Para los grandes tipos de sustancias que no presentan un comportamiento iónico, necesitamos un modelo distinto para describir los enlaces entre átomos. G.N. Lewis razonó que los átomos podrían adquirir una configuración electrónica de gas noble si compartieran electrones con otros átomos. Como vimos en la sección 8.1, un enlace químico que se forma cuando se comparte un par de electrones se conoce como *enlace covalente*.

La molécula de hidrógeno, H_2 , proporciona el ejemplo más sencillo de un enlace covalente. Cuando dos átomos de hidrógeno se encuentran cerca uno del otro, se presentan interacciones electrostáticas entre ellos. Los dos núcleos con carga positiva se repelen entre sí; los dos electrones con carga negativa también se repelen, y los núcleos y los electrones se atraen, como muestra la figura 8.5. Debido a que la molécula de H_2 es una entidad estable, las fuerzas de atracción deben exceder a las de repulsión. Veamos con más detalle las fuerzas de atracción que mantienen unida a esta molécula.

Mediante métodos de mecánica cuántica análogos a los utilizados para los átomos (Sección 6.5), es posible calcular la distribución de la densidad electrónica en las moléculas. Un cálculo como éste para el caso del H_2 muestra que las atracciones entre los núcleos y los electrones ocasiona que la densidad electrónica se concentre entre los núcleos, como se aprecia en la figura 8.5(b). Como resultado, las interacciones electrostáticas totales son atractivas. Por lo tanto, los átomos en la molécula de H_2 se mantienen unidos principalmente porque los dos núcleos son electrostáticamente atraídos hacia la concentración de carga negativa entre ellos. En esencia, el par de electrones compartido en cualquier enlace covalente actúa como una especie de "pegamento" para mantener unidos a los átomos como en la molécula de H_2 .

PIÉNSELO UN POCO

Si una molécula de H_2 se ioniza para formar H_2^+ , cambiará la fuerza del enlace. De acuerdo con la descripción sencilla de enlace covalente dada anteriormente, ¿esperaría que el enlace $\text{H}-\text{H}$ de H_2^+ fuera más débil o más fuerte que el enlace $\text{H}-\text{H}$ del H_2 ?

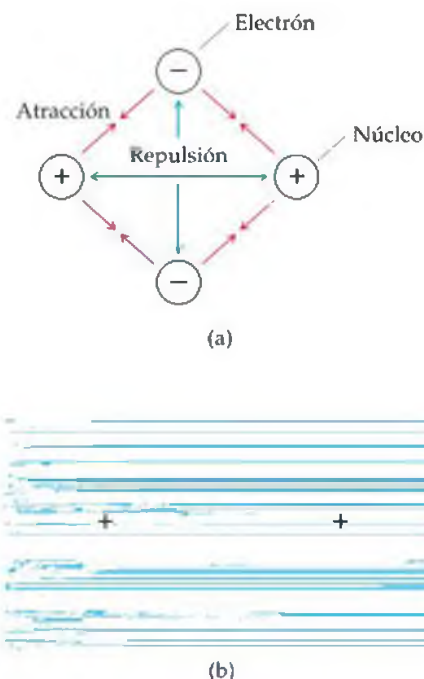
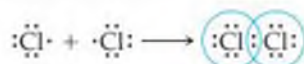
Estructuras de Lewis

La formación de enlaces covalentes puede representarse por medio de símbolos de Lewis para los átomos constituyentes. Por ejemplo, la formación de la molécula de H_2 a partir de dos átomos de H puede representarse como



De esta forma, cada átomo de hidrógeno adquiere un segundo electrón, alcanzando la configuración electrónica estable de dos electrones del gas noble helio.

La formación de un enlace entre dos átomos de Cl para dar una molécula de Cl_2 puede representarse de forma similar:



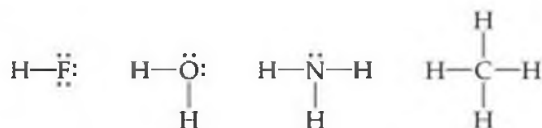
▲ Figura 8.5 El enlace covalente en el H_2 . (a) Atracciones y repulsiones entre electrones y núcleos en la molécula de hidrógeno. (b) Distribución electrónica en la molécula de H_2 . La concentración de la densidad electrónica entre los núcleos da lugar a una fuerza atractiva neta que constituye el enlace covalente que mantiene unida a la molécula.

Al compartir el par electrónico enlazante, cada átomo de cloro tiene ocho electrones (un octeto) en su capa de valencia. Por lo tanto, adquiere la configuración electrónica del gas noble argón.

Las estructuras que mostramos aquí para el H_2 y el Cl_2 se conocen como **estructuras de Lewis** (o estructuras de electrón-punto de Lewis). Al escribir estructuras de Lewis, por lo general mostramos cada par de electrones compartidos entre átomos como una línea, y los pares de electrones no compartidos como puntos. Escritos de esta forma, las estructuras de Lewis para el H_2 y el Cl_2 son



Para los no metales, el número de electrones de valencia en un átomo neutro es el mismo que el número de grupo. Por lo tanto, podríamos predecir que los elementos del grupo 7A, como el F, formarán un enlace covalente para alcanzar un octeto; que los elementos del grupo 6A, como el O, formarán dos enlaces covalentes; los elementos del grupo 5A, como el N, formarán tres enlaces covalentes, y que los elementos del grupo 4A, como el C, formarán cuatro enlaces covalentes. Estas predicciones son confirmadas en muchos compuestos. Por ejemplo, considere los compuestos sencillos del hidrógeno con los no metales del segundo periodo de la tabla periódica:



Por lo tanto, el modelo de Lewis tiene éxito al explicar las composiciones de muchos compuestos no metálicos, en los que predominan los enlaces covalentes.

■ EJERCICIO RESUELTO 8.3 | Estructura de Lewis de un compuesto

Dados los símbolos de Lewis para los elementos nitrógeno y flúor de la tabla 8.1, prediga la fórmula del compuesto binario estable (un compuesto formado por dos elementos) que se forma cuando el nitrógeno reacciona con flúor, y represente su estructura de Lewis.

SOLUCIÓN

Análisis: Los símbolos de Lewis para el nitrógeno y el flúor indican que el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia y el flúor tiene siete.

Estrategia: Debemos encontrar una combinación de los dos elementos que dé como resultado un octeto de electrones alrededor de cada átomo del compuesto. El nitrógeno requiere tres electrones adicionales para completar su octeto, mientras que el flúor sólo requiere uno. Cuando un átomo de N y un átomo de F comparten un par de electrones, el resultado es un octeto de electrones para el flúor pero no para el nitrógeno. Por lo tanto, debemos buscar la forma de obtener dos electrones más para el átomo de N.

Resolución: El nitrógeno debe compartir un par de electrones con tres átomos de flúor para completar su octeto. Por lo tanto, la estructura de Lewis para el compuesto resultante, NF_3 , es



Comprobación: La estructura de Lewis que aparece en el centro muestra que cada átomo está rodeado por un octeto de electrones. Una vez que se acostumbre a pensar que en una estructura de Lewis cada *par* de electrones compartidos se representa con una línea podrá utilizar con facilidad la estructura de manera directa para comprobar los octetos.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Compare el símbolo de Lewis del neón con la estructura de Lewis del metano, CH_4 . ¿De qué manera importante se parecen los arreglos de electrones alrededor del neón con los arreglos alrededor del carbono? ¿En qué aspecto importante difieren?

Respuesta: Ambos átomos tienen un octeto de electrones alrededor de ellos. Sin embargo, los electrones alrededor del neón son pares de electrones no compartidos, mientras que los del carbono están compartidos con cuatro átomos de hidrógeno.

Enlaces múltiples

Cuando se comparte un par de electrones, se forma un enlace covalente sencillo, el cual por lo general se conoce simplemente como **enlace sencillo**. En muchas moléculas, los átomos logran octetos completos compartiendo más de un par de electrones. Cuando se comparten dos pares de electrones, se dibujan dos líneas, lo que representa un **enlace doble**. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el enlace ocurre entre el carbono, que tiene cuatro electrones de valencia, y el oxígeno, que tiene seis:



Como muestra el diagrama, cada oxígeno adquiere un octeto de electrones al compartir dos pares de electrones con el carbono. Por otra parte, el carbono adquiere un octeto de electrones al compartir dos pares de electrones en cada uno de los dos enlaces que forma con el oxígeno.

Un **enlace triple** se forma cuando se comparten tres pares de electrones, como en el caso de la molécula del N_2 :



Debido a que cada átomo de nitrógeno posee cinco electrones en su capa de valencia, debe compartir tres pares de electrones para alcanzar la configuración de octeto.

Las propiedades del N_2 concuerdan totalmente con su estructura de Lewis. El nitrógeno es un gas diatómico con una reactividad excepcionalmente baja que resulta del enlace nitrógeno-nitrógeno tan estable. El estudio de la estructura del N_2 revela que los átomos de nitrógeno están separados tan sólo 1.10 Å. La corta distancia del enlace $\text{N}-\text{N}$ es el resultado del enlace triple entre los átomos. A partir de estudios estructurales de muchas sustancias diferentes, en las que los átomos de nitrógeno comparten uno o dos pares de electrones, hemos aprendido que la distancia promedio entre los átomos de nitrógeno enlazados varía con el número de pares de electrones compartidos:

$\text{N}-\text{N}$	$\text{N}=\text{N}$	$\text{N}\equiv\text{N}$
1.47 Å	1.24 Å	1.10 Å

Como regla general, la distancia entre átomos enlazados disminuye conforme aumenta el número de pares de electrones compartidos. La distancia entre los núcleos de los átomos involucrados en un enlace se conoce como **longitud de enlace**. En la sección 7.3 hablamos por primera vez de las longitudes de enlace, cuando explicamos los radios atómicos, y en la sección 8.8 las explicaremos más a fondo.

PIÉNSELO UN POCO

La longitud de enlace $\text{C}-\text{O}$ en el monóxido de carbono, CO , es de 1.13 Å, mientras que la longitud de enlace $\text{C}-\text{O}$ en el CO_2 es de 1.24 Å. Sin representar una estructura de Lewis, ¿cree que el monóxido de carbono tiene un enlace sencillo, doble o triple entre los átomos de C y O?

8.4 POLARIDAD DE ENLACE Y ELECTRONEGATIVIDAD

Cuando se enlazan dos átomos idénticos, como en el Cl_2 o el H_2 , los pares de electrones deben compartirse de forma equitativa. Por otra parte, en el caso de los compuestos altamente iónicos, como el NaCl , se comparten los electrones muy poco, lo que significa que el NaCl se describe mejor como un compuesto de iones Na^+ y Cl^- . El electrón 3s del átomo de Na es, en efecto, transferido por completo hacia el cloro. Los enlaces que se presentan en la mayoría de las sustancias quedan en alguna parte dentro de estos extremos.

El concepto de **polaridad de enlace** es útil para describir la forma en que se comparten electrones entre los átomos. Un **enlace covalente no polar** es aquél en donde los electrones se comparten de manera equitativa entre dos átomos, como en los

ejemplos del Cl_2 y N_2 que acabamos de citar. En un **enlace covalente polar**, uno de los átomos ejerce una atracción mayor sobre los electrones de enlace, que el otro. Si la diferencia en la capacidad relativa de atraer electrones es suficientemente grande, se forma un enlace iónico.

Electronegatividad

Utilizamos una cantidad conocida como electronegatividad para estimar si un enlace dado será covalente no polar, covalente polar o iónico. La **electronegatividad** se define como la capacidad de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia él. A mayor electronegatividad de un átomo, mayor será su capacidad de atraer electrones hacia él. La electronegatividad de un átomo en una molécula está relacionada con su energía de ionización y con su afinidad electrónica, las cuales son propiedades de los átomos aislados. La *energía de ionización* mide la fuerza con que un átomo gaseoso se mantiene unido a sus electrones, ∞ (Sección 7.4) mientras que la *afinidad electrónica* es una medida de la fuerza con que un átomo atrae electrones adicionales. ∞ (Sección 7.5) Un átomo con una afinidad electrónica muy negativa y una energía de ionización elevada atraerá electrones de otros átomos y se resistirá a perder los suyos; será muy electronegativo.

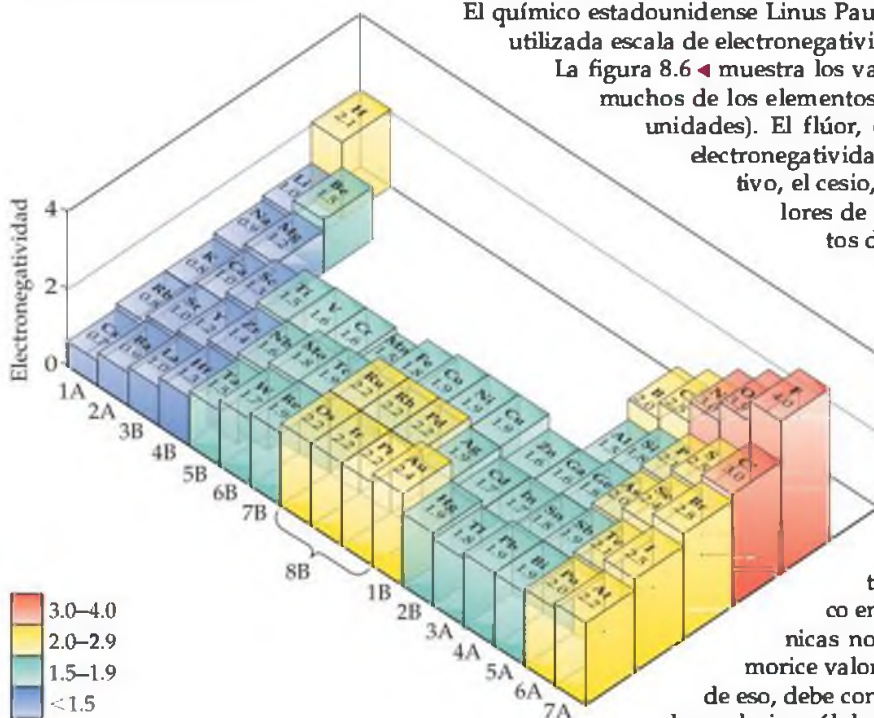
Las estimaciones numéricas de la electronegatividad pueden basarse en varias propiedades, no sólo en la energía de ionización y en la afinidad electrónica. El químico estadounidense Linus Pauling (1901-1994) desarrolló la primera y más utilizada escala de electronegatividad; basó su escala en datos termoquímicos.

La figura 8.6 ◀ muestra los valores de electronegatividad de Pauling para muchos de los elementos. Los valores son adimensionales (no tienen unidades). El flúor, el elemento más electronegativo, tiene una electronegatividad de 4.0. El elemento menos electronegativo, el cesio, tiene una electronegatividad de 0.7. Los valores de los demás elementos se encuentran entre estos dos extremos.

Dentro de cada periodo existe un aumento continuo, en la electronegatividad de izquierda a derecha; es decir, de los elementos más metálicos a los más no metálicos. Con algunas excepciones (sobre todo en los metales de transición), la electronegatividad disminuye conforme aumenta el número atómico en cualquiera de los grupos.

Esto es lo que podríamos esperar porque sabemos que las energías de ionización tienden a disminuir cuando el número atómico en un grupo aumenta, y las afinidades electrónicas no cambian mucho. No es necesario que memorice valores numéricos de electronegatividad; en lugar de eso, debe conocer las tendencias periódicas para que pueda predecir cuál de los dos elementos es más electronegativo.

▼ **Figura 8.6 Electronegatividades de los elementos.** La electronegatividad generalmente aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo, y disminuye de arriba hacia abajo cuando se desciende en un grupo.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo difiere la electronegatividad de un elemento de su *afinidad electrónica*?

Electronegatividad y polaridad de enlace

Podemos utilizar la diferencia de electronegatividad entre dos átomos para medir la polaridad del enlace entre ellos. Considere estos tres compuestos que contienen flúor:

Compuesto	F_2	HF	LiF
Diferencia de electronegatividad	$4.0 - 4.0 = 0$	$4.0 - 2.1 = 1.9$	$4.0 - 1.0 = 3.0$
Tipo de enlace	Covalente no polar	Covalente polar	Iónico



▲ **Figura 8.7 Distribución de densidad electrónica.** Esta imagen generada por computadora muestra la distribución de densidad electrónica calculada sobre la superficie de moléculas de F₂, HF y LiF. Las regiones con una densidad electrónica relativamente baja (carga positiva neta) aparecen en azul, aquellas con una densidad electrónica relativamente alta (carga negativa neta) aparecen en rojo y las regiones que son casi eléctricamente neutras aparecen en verde.

En el F₂ los electrones se comparten de manera equitativa entre los átomos de flúor y, por lo tanto, el enlace covalente es *no polar*. En general, un enlace covalente no polar se presenta cuando las electronegatividades de los átomos enlazados son iguales.

En el caso del HF, el átomo de flúor es más electronegativo que el átomo de hidrógeno, lo que da como resultado que los electrones se compartan de forma desigual; el enlace covalente es polar. En general, un enlace covalente polar se presenta cuando los átomos difieren en electronegatividad. En el HF, el átomo de flúor, el cual es más electronegativo, atrae la densidad electrónica alejándola del átomo de hidrógeno que es menos electronegativo, y deja una carga parcial positiva en el átomo de hidrógeno y una carga parcial negativa en el átomo de flúor. Podemos representar esta distribución de carga como



Los símbolos $\delta+$ y el $\delta-$ representan las cargas parciales positiva y negativa, respectivamente.

En el LiF, la diferencia de electronegatividades es muy grande, lo que significa que la densidad electrónica se desplaza hacia el F. Por lo tanto, el enlace resultante se describe con mayor exactitud como *iónico*. Este desplazamiento de densidad electrónica hacia el átomo más electronegativo puede apreciarse en los resultados de los cálculos de distribuciones de densidad electrónica. En el caso de las tres sustancias químicas de nuestro ejemplo, las distribuciones de densidad electrónica calculadas aparecen en la figura 8.7 ▲. Las regiones del espacio que tienen una densidad electrónica relativamente más grande aparecen en rojo, y aquellas con una densidad electrónica relativamente más baja aparecen en azul. Puede ver que en el F₂ la distribución es simétrica, en el HF está desplazada de manera evidente hacia el flúor, y en el LiF el desplazamiento es aún mayor. Por lo tanto, estos ejemplos ilustran que *entre más grande sea la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, más polar será su enlace*.

PIÉNSELO UN POCO

Según las diferencias de electronegatividad, ¿cómo caracterizaría el enlace del nitruro de silicio, Si₃N₄? ¿Esperaría que los enlaces entre el Si y el N fueran covalentes no polares, covalentes polares o iónicos?

EJERCICIO RESUELTO 8.4 Polaridad de enlace

De los casos siguientes, ¿qué enlace es más polar: (a) B—Cl o C—Cl, (b) P—F o P—Cl? En cada caso, indique qué átomo tiene la carga parcial negativa.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar las polaridades relativas de enlace, a partir sólo de los átomos involucrados en los enlaces.

Estrategia: Como no se nos pide una respuesta cuantitativa, podemos utilizar la tabla periódica y lo que ya sabemos de las tendencias de la electronegatividad para responder a la pregunta.

Resolución:

(a) El átomo de cloro es común en ambos enlaces, por lo tanto, el análisis se reduce a la comparación de las electronegatividades del B y C. Debido a que el boro se encuentra a la izquierda del carbono en la tabla periódica, predecimos que el boro es menos electronegativo. El cloro, que se encuentra del lado derecho de la tabla, es más electronegativo. El enlace más polar será aquel que se forme entre el átomo menos electronegativo (boro) y el más electronegativo (cloro). Como consecuencia, el enlace B—Cl es más polar; el átomo de cloro tiene la carga parcial negativa, debido a que es más electronegativo.

(b) En este ejemplo, el fósforo es común en ambos enlaces, y el análisis se reduce a la comparación de las electronegatividades del F y el Cl. Como el flúor se encuentra arriba del cloro en la tabla periódica, debe ser más electronegativo, y formará el enlace más polar con el P. Debido a su mayor electronegatividad, el flúor tendrá la carga parcial negativa.

Comprobación:

(a) Consultando la figura 8.6: la diferencia en las electronegatividades del cloro y el boro es $3.0 - 2.0 = 1.0$; la diferencia entre el cloro y el carbono es $3.0 - 2.5 = 0.5$. Por lo tanto, el enlace B—Cl es más polar, como lo habíamos predicho.

(b) Consultando la figura 8.6: la diferencia en las electronegatividades del cloro y el fósforo es $3.0 - 2.1 = 0.9$; la diferencia entre el flúor y el fósforo es $4.0 - 2.1 = 1.9$. Por lo tanto, el enlace P—F es más polar, como lo habíamos predicho.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes enlaces es el más polar: S—Cl, S—Br, Se—Cl o Se—Br?

Respuesta: Se—Cl.

Momentos dipolares

La diferencia de electronegatividad entre el H y el F origina un enlace covalente polar en la molécula del HF. Como consecuencia, existe una concentración de carga negativa en el átomo más electronegativo, el F, dejando al átomo menos electronegativo, el H en el extremo positivo de la molécula. Se dice que una molécula como el HF, en la que los centros de carga positiva y negativa no coinciden, es una **molécula polar**. Por lo tanto, describimos a los enlaces y a las moléculas completas como polares y no polares.

Podemos indicar la polaridad de la molécula de HF de dos formas:

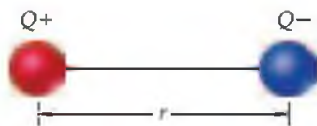


Recuerde que en la sección anterior explicamos que “ $\delta+$ ” y “ $\delta-$ ” indican las cargas parciales positiva y negativa de los átomos de H y F. En la notación de la derecha, la flecha denota el desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo de flúor. El extremo cruzado de la flecha puede considerarse como un signo positivo que designa el extremo positivo de la molécula.

La polaridad nos ayuda a determinar muchas de las propiedades de las sustancias que observamos en el nivel macroscópico, en el laboratorio y en la vida diaria. Las moléculas polares se alinean unas respecto de otras, con el extremo negativo de una molécula y el extremo positivo de otra atrayéndose entre sí. Las moléculas polares son del mismo modo atraídas hacia los iones. El extremo negativo de una molécula polar es atraído a un ion positivo, y el extremo positivo es atraído a un ion negativo. Estas interacciones explican muchas de las propiedades de los líquidos, sólidos y disoluciones, como veremos en los capítulos 11, 12 y 13.

¿Cómo podemos cuantificar la polaridad de una molécula? Siempre que una distancia separa a dos cargas eléctricas de igual magnitud, pero de signos opuestos, se establece un **dipolo**. La medida cualitativa de la magnitud de un dipolo se conoce como **momento dipolar**, denotado como μ . Si una distancia r separa dos cargas de igual magnitud pero de signos opuestos, $Q+$ y $Q-$, la magnitud del momento dipolar es el producto de Q y r (Figura 8.8 ◀):

$$\mu = Qr \quad [8.11]$$



▲ **Figura 8.8 Dipolo y momento dipolar.** Cuando cargas de igual magnitud y signos opuestos, $Q+$ y $Q-$, están separadas por una distancia r , se produce un dipolo. El tamaño del dipolo está dado por el momento dipolar, μ , el cual es el producto de la carga separada por la distancia de separación entre los centros de carga: $\mu = Qr$.

El momento dipolar aumenta conforme aumenta la magnitud de la carga que está separada y conforme aumenta la distancia entre las cargas. En el caso de una molécula no polar, como el F_2 , el momento dipolar es cero, debido a que no hay separación entre las cargas.

PIÉNSELO UN POCO

Las moléculas de monofluoruro de cloro, ClF , y de monofluoruro de yodo, IF , son ejemplos de compuestos *interhalógenos*, compuestos que contienen enlaces entre diferentes elementos halógenos. ¿Cuál de estas moléculas tendrá el momento dipolar más grande?

Los momentos dipolares se reportan en *debyes* (D), una unidad que es igual a 3.34×10^{-30} coulomb-metro (C-m). Cuando se trata de moléculas, por lo general medimos la carga en unidades de carga electrónica e , 1.60×10^{-19} C, y la distancia en unidades de angstroms. Suponga que dos cargas, $1+$ y $1-$ (en unidades de e), se encuentran separadas por una distancia de $1.00 \text{ \AA}$. El momento dipolar producido es

$$\mu = Qr = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(1.00 \text{ \AA}) \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} \right) \left(\frac{1 \text{ D}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C-m}} \right) = 4.79 \text{ D}$$

La medición de los momentos dipolares nos proporciona información valiosa acerca de las distribuciones de carga en las moléculas, como muestra el Ejercicio resuelto 8.5.

EJERCICIO RESUELTO 8.5 Momentos dipolares de moléculas diatómicas

La longitud de enlace de la molécula HCl es $1.27 \text{ \AA}$. (a) Calcule el momento dipolar, en debyes, que resultaría si las cargas de los átomos de H y Cl fueran $1+$ y $1-$, respectivamente. (b) El momento dipolar del $HCl(g)$, medido experimentalmente, es de 1.08 D . ¿Qué magnitud de carga, en unidades de e , para los átomos de H y Cl produciría este momento dipolar?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: En el inciso (a) se nos pide calcular el momento dipolar del HCl , que resultaría si hubiera una transferencia completa de carga del H al Cl. Podemos utilizar la ecuación 8.11 para obtener este resultado. En el inciso (b), se nos proporciona el momento dipolar real de la molécula y utilizaremos ese valor para calcular las cargas parciales reales de los átomos de H y Cl.

Resolución:

(a) La carga de cada átomo es la carga electrónica, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$. La separación es de $1.27 \text{ \AA}$. Por lo tanto, el momento dipolar es

$$\mu = Qr = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(1.27 \text{ \AA}) \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} \right) \left(\frac{1 \text{ D}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C-m}} \right) = 6.08 \text{ D}$$

(b) Sabemos el valor de μ , 1.08 D , y el valor de r , $1.27 \text{ \AA}$. Queremos calcular el valor de Q :

$$Q = \frac{\mu}{r} = \frac{(1.08 \text{ D}) \left(\frac{3.34 \times 10^{-30} \text{ C-m}}{1 \text{ D}} \right)}{(1.27 \text{ \AA}) \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} \right)} = 2.84 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Podemos convertir con facilidad esta carga a unidades de e :

$$\text{Carga en } e = (2.84 \times 10^{-20} \text{ C}) \left(\frac{1 e}{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}} \right) = 0.178e$$

Por lo tanto, el momento dipolar experimental indica que la separación de carga en la molécula de HCl es



Como el momento dipolar experimental es menor que el calculado en el inciso (a), las cargas de los átomos son mucho menores que una carga electrónica completa. Podríamos haber anticipado esto, porque el enlace $H-Cl$ es covalente polar y no iónico.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El momento dipolar del monofluoruro de cloro, $ClF(g)$, es de 0.88 D . La longitud de enlace de la molécula es de $1.63 \text{ \AA}$. (a) ¿Qué átomo espera que tenga la carga parcial negativa? (b) ¿Cuál es la carga de ese átomo, en unidades de e ?

Respuestas: (a) F, (b) $0.11-$.

TABLA 8.3 ■ Longitudes de enlace, diferencias de electronegatividad y momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno

Compuesto	Longitud de enlace (Å)	Diferencia de electronegatividad	Momento dipolar (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44

La tabla 8.3 ◀ presenta las longitudes de enlace y los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno. Observe que conforme nos movemos del HF al HI, la diferencia en la electronegatividad disminuye y la longitud de enlace aumenta. El primer efecto disminuye la cantidad de carga separada y ocasiona que el momento dipolar disminuya del HF al HI, aun cuando la longitud de enlace aumenta. Cálculos idénticos a los utilizados en el Ejercicio resuelto 8.5 muestran que las cargas reales de los átomos disminuyen de $0.41+$ / $0.41-$, en el caso del HF, a $0.057+$ / $0.057-$, en el caso

del HI. Podemos “visualizar” el grado de variación en el desplazamiento de la carga electrónica de estas sustancias a partir de imágenes generadas por computadora, las cuales se basan en cálculos de distribución electrónica, como muestra la figura 8.9 ▼. Para estas moléculas, el cambio en la diferencia de electronegatividad tiene un mayor efecto sobre el momento dipolar que el cambio en la longitud de enlace.

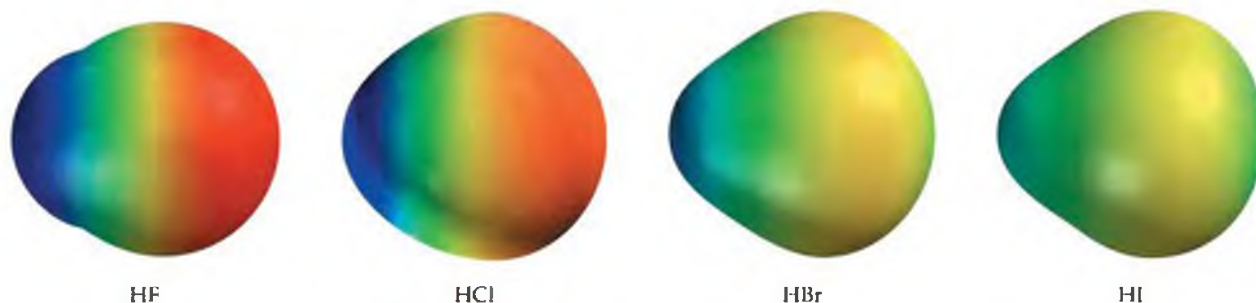
PIÉNSELO UN POCO

En química, el enlace entre el carbono y el hidrógeno es uno de los tipos más importantes de enlace. La longitud de un enlace $\text{H}-\text{C}$ es de aproximadamente 1.1 Å. De acuerdo con esta distancia y con las diferencias de electronegatividad, ¿prediría que el momento dipolar de un enlace individual $\text{H}-\text{C}$ es mayor o menor que el momento dipolar de un enlace $\text{H}-\text{I}$?

Antes de concluir esta sección, retomemos la molécula de LiF ilustrada en la figura 8.7. En condiciones estándar, el LiF existe como un sólido iónico extendido con un arreglo de átomos análogo a la estructura de cloruro de sodio que aparece en la figura 8.3. Sin embargo, es posible generar moléculas de LiF evaporando el sólido a temperaturas elevadas. Las moléculas tienen un momento dipolar de 6.28 D, y una distancia de enlace de 1.53 Å. A partir de estos valores podemos calcular la carga del litio y el flúor como $0.857+$ y $0.857-$, respectivamente. Este enlace es extremadamente polar, y la presencia de tales cargas tan grandes favorece mucho la formación de una red iónica extendida en la que cada ion litio está rodeado por iones fluoruro, y viceversa.

Cómo distinguir los enlaces iónicos de los covalentes

Para comprender las interacciones responsables del enlace químico, es conveniente tratar por separado a los enlaces iónicos y a los covalentes. Éste es el método que utilizamos en este capítulo, así como en la mayoría de los textos de química de nivel superior. Se considera la división de los enlaces en los extremos iónicos y covalentes cuando nombramos sustancias químicas. En la sección 2.8 vimos que hay dos méto-



▲ **Figura 8.9** Separación de carga en los halogenuros de hidrógeno. El azul representa a las regiones de densidad electrónica más baja, y el rojo a las regiones con densidad electrónica más alta. En el caso del HF, la gran electronegatividad del F aleja del H gran parte de la densidad electrónica. En el caso del HI, como el I es mucho menos electronegativo que el F, no atrae fuertemente a los electrones compartidos y, como consecuencia, hay mucho menos polarización en el enlace.

dos generales para nombrar los compuestos binarios: uno que se utiliza para los compuestos iónicos y el otro para los moleculares. Sin embargo, en realidad hay un continuo entre los extremos de los enlaces iónicos y los covalentes. La carencia de una separación bien definida entre los dos tipos de enlace puede, en principio, parecer inquietante o confusa.

Por fortuna, los modelos sencillos de enlaces covalentes y iónicos que presentamos en este capítulo están bastante encaminados hacia la comprensión y predicción de las estructuras y propiedades de los compuestos químicos. Cuando el enlace covalente predomina, es común esperar que los compuestos existan como moléculas*, con todas las propiedades que asociamos con las sustancias moleculares, como sus puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos, y su comportamiento no electrolítico cuando se disuelven en agua. Además, más adelante veremos que la polaridad de los enlaces covalentes tiene una consecuencia importante sobre las propiedades de las sustancias. Por otra parte, cuando el enlace iónico predomina, esperamos que los compuestos posean propiedades muy distintas. Los compuestos iónicos tienden a ser sólidos quebradizos con puntos de fusión elevados, con estructuras de red extendidas, y muestran un comportamiento electrolítico cuando se disuelven en agua.

Por supuesto, existen excepciones a estos estereotipos generales, algunas de las cuales analizaremos más adelante. No obstante, la capacidad de categorizar con rapidez las interacciones de enlace predominantes en una sustancia como covalentes o iónicas proporciona una perspectiva sobre las propiedades de dicha sustancia. Entonces surge la pregunta, ¿cuál es el mejor sistema para reconocer el tipo de enlace que será el que predomina?

El método más sencillo que uno puede adoptar es suponer que la interacción entre un metal y un no metal será iónica, mientras que la interacción entre dos no metales será covalente. Aunque este esquema de clasificación sirve para hacer predicciones razonables, existen demasiadas excepciones como para utilizarlo ciegamente. Por ejemplo, el estaño es un metal y el cloro es un no metal; sin embargo, el SnCl_4 es una sustancia molecular que existe como líquido incoloro a temperatura ambiente. Su punto de congelación es $-33\text{ }^\circ\text{C}$ y el de ebullición es $114\text{ }^\circ\text{C}$. Es evidente que el enlace de esta sustancia se describe mejor como covalente polar que como iónico. Un método más sofisticado, como el que describimos en la explicación anterior, es utilizar la diferencia de electronegatividad como el criterio principal para determinar si el enlace iónico o el covalente será el que predomine. Este método predice correctamente el enlace del SnCl_4 como covalente polar de acuerdo con la diferencia de electronegatividad, 1.2, y al mismo tiempo predice correctamente el enlace de NaCl como predominantemente iónico de acuerdo con una diferencia de electronegatividad de 2.1.

La evaluación del enlace de acuerdo con la diferencia de electronegatividad es un sistema útil, pero tiene una deficiencia. Nuestra escala de electronegatividad no toma en cuenta explícitamente a los cambios de enlace que acompañan a los cambios en los estados de oxidación del metal. Por ejemplo, la diferencia de electronegatividad entre el manganeso y el oxígeno es $3.5 - 1.5 = 2.0$, la cual cae en el intervalo donde el enlace en general se considera iónico (la diferencia de electronegatividad del NaCl fue 2.1). Por lo tanto, no es sorprendente saber que el óxido de manganeso(II), MnO , es un sólido verde que funde a $1842\text{ }^\circ\text{C}$ y que tiene la misma estructura cristalina que el NaCl .

Sin embargo, sería incorrecto asumir que el enlace entre el manganeso y el oxígeno siempre es iónico. El óxido de manganeso(VII), el cual tiene la fórmula Mn_2O_7 , es un líquido verde que se congela a $5.9\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica que el enlace covalente, y no el iónico, es el que predomina. El cambio en el estado de oxidación del manganeso es responsable por el cambio en el tipo de enlace. Como principio general, siempre que el estado de oxidación del metal aumenta, esto dará lugar a un aumento en el grado del carácter covalente del enlace. Cuando el estado de oxidación del metal se vuelve muy positivo (en términos generales $+4$ o mayor), debemos esperar un grado importante de covalencia en los enlaces que forma con los no metales. En tales casos no debe sorprenderle si un compuesto o ion poliatómico (como el MnO_4^- o CrO_4^{2-}) presente las propiedades generales de los compuestos moleculares, en lugar de las que corresponden a los compuestos iónicos.

*Hay algunas excepciones evidentes a esta regla, como los sólidos en red, incluyendo el diamante, el silicio y el germanio, en donde se forma una estructura extendida, aun cuando su enlace sea claramente covalente. En la sección 11.8 explicaremos con más detalle estos ejemplos.

PIÉNSELO UN POCO

Se le presentan dos sustancias: una es un sólido amarillo que funde a 41 °C y hierve a 131 °C. La otra es un sólido verde que funde a 2320 °C. Si se le dice que uno de los compuestos es Cr_2O_3 y el otro es OsO_4 , ¿cuál esperaría que fuera el sólido amarillo?

8.5 REPRESENTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS

Las estructuras de Lewis nos ayudan a comprender los enlaces de muchos compuestos, y con frecuencia se utilizan para explicar las propiedades de las moléculas. Por esta razón, la representación de las estructuras de Lewis es una habilidad importante que debe desarrollar. Para hacerlo, debe seguir un procedimiento regular. Primero describiremos el procedimiento, y luego presentaremos varios ejemplos.

1. *Sume los electrones de valencia de todos los átomos.* (Si es necesario, utilice la tabla periódica para que pueda determinar el número de electrones de valencia de cada átomo). En el caso de un anión, sume un electrón del total de cada carga negativa. Para un catión, reste un electrón del total de cada carga positiva. No se preocupe por saber de qué átomos provienen los electrones. Sólo el número total es importante.
2. *Escriba los símbolos de los átomos para mostrar cuáles átomos están unidos con cuáles, y conéctelos mediante un enlace sencillo* (un guión que representa dos electrones). Las fórmulas químicas con frecuencia se escriben en el orden en el que están conectados los átomos en la fórmula o ion. Por ejemplo, la fórmula HCN le indica que el átomo de carbono está enlazado al átomo de H y al de N. En muchas moléculas y iones poliatómicos, el átomo central generalmente se escribe primero, como en el CO_3^{2-} y el SF_4 . Recuerde que el átomo central es menos electronegativo que los átomos que lo rodean. En otros casos, es probable que necesite más información antes de que pueda representar la estructura de Lewis.
3. *Complete los octetos alrededor de todos los átomos enlazados al átomo central.* Sin embargo, recuerde que sólo se utiliza un par de electrones alrededor del hidrógeno.
4. *Coloque los electrones que sobren en el átomo central, incluso si al hacerlo resulta más de un octeto de electrones alrededor del átomo.* En la sección 8.7 explicaremos las moléculas que no se apegan a la regla del octeto.
5. *Si no hay electrones suficientes para que el átomo central tenga un octeto, intente con enlaces múltiples.* Utilice uno o más de los pares no compartidos de electrones de los átomos enlazados al átomo central para formar enlaces dobles o triples.

EJERCICIO RESUELTO 8.6 Representación de estructuras de Lewis

Represente la estructura de Lewis para el tricloruro de fósforo, PCl_3 .

SOLUCIÓN

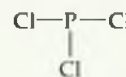
Análisis y estrategia: Se nos pide representar una estructura de Lewis a partir de una fórmula molecular. Nuestra estrategia es seguir el procedimiento de cinco pasos que acabamos de describir.

Resolución:

Primero, sumamos los electrones de valencia. El fósforo (Grupo 5A) tiene cinco electrones de valencia, y cada cloro (Grupo 7A) tiene siete. El número total de electrones de valencia es, por lo tanto,

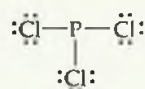
$$5 + (3 \times 7) = 26$$

Segundo, acomodamos los átomos para mostrar cuál átomo está conectado con cuál, y dibujamos un enlace sencillo entre ellos. Hay varias formas de acomodar a los átomos. Sin embargo, en el caso de los compuestos binarios (dos elementos), el primer elemento que aparece en la fórmula química es el que generalmente se rodea con los átomos restantes. Por lo tanto, comenzamos con una estructura de esqueleto que muestra un enlace sencillo entre el átomo de fósforo y cada átomo de cloro:

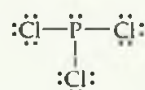


(No es necesario colocar a los átomos exactamente en este arreglo).

Tercero, completamos los octetos de los átomos enlazados al átomo central. Al colocar los octetos alrededor de cada átomo de Cl, representamos 24 electrones (recuerde que cada línea de la estructura indica *dos* electrones):



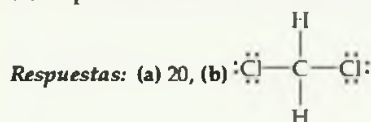
Cuarto, colocamos los dos electrones restantes en el átomo central, con lo que completamos el octeto a su alrededor:



Esta estructura da a cada átomo un octeto, por lo que nos detenemos en este punto (recuerde que para alcanzar un octeto, los electrones de enlace cuentan para ambos átomos).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

- (a) ¿Cuántos electrones de valencia deben aparecer en la estructura de Lewis del CH_2Cl_2 ?
 (b) Represente la estructura de Lewis.

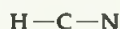


■ EJERCICIO RESUELTO 8.7 | Estructuras de Lewis con enlaces múltiples

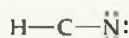
Represente la estructura de Lewis para el HCN.

SOLUCIÓN

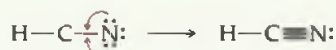
El hidrógeno tiene un electrón de valencia, el carbono (Grupo 4A) tiene cuatro, y el nitrógeno (Grupo 5A) tiene cinco. El número total de electrones de valencia es, por lo tanto, $1 + 4 + 5 = 10$. En principio, hay distintas formas que podríamos elegir para acomodar los átomos. Debido a que el hidrógeno sólo puede acomodar un par de electrones, éste siempre tiene un solo enlace sencillo asociado a él, en cualquier compuesto. Por lo tanto, C—H—N es un arreglo imposible. Las dos posibilidades que quedan son H—C—N y H—N—C . El primer arreglo es el que se encontró experimentalmente. Quizá supuso que éste era el arreglo atómico porque (a) la fórmula está escrita con los átomos en este orden, y porque (b) el carbono es menos electronegativo que el nitrógeno. Entonces, comenzamos con una estructura de esqueleto que muestra enlaces sencillos entre el hidrógeno, carbono y nitrógeno:



Estos dos enlaces representan cuatro electrones. Si después colocamos los seis electrones restantes alrededor del N para darle un octeto, observamos que no alcanzamos un octeto en el C:



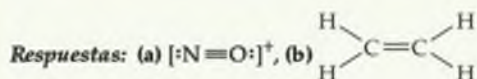
Por lo tanto, intentamos un enlace doble entre el C y el N, utilizando uno de los pares de electrones no compartidos para colocarlo sobre el N. De nuevo, hay menos de ocho electrones sobre el C, por lo que ahora intentaremos con un enlace triple. Esta estructura nos da un octeto alrededor del C y del N:



Vemos que la regla del octeto se cumple para los átomos de C y N, y que el átomo de H tiene dos electrones a su alrededor. Ésta parece ser una estructura de Lewis correcta.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Represente la estructura de Lewis para (a) el ion NO^+ , (b) C_2H_4 .

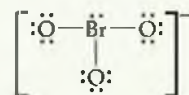


EJERCICIO RESUELTO 8.8 Estructura de Lewis para un ion poliatómico

Represente la estructura de Lewis para el ion BrO_3^- .

SOLUCIÓN

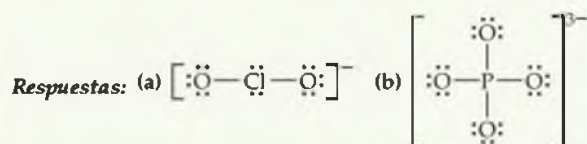
El bromo (Grupo 7A) tiene siete electrones de valencia, y el oxígeno (Grupo 6A) tiene seis. Ahora debemos agregar un electrón adicional a nuestra suma para explicar la carga 1^- del ion. Por lo tanto, el número total de electrones de valencia es $7 + (3 \times 6) + 1 = 26$. En el caso de los oxianiones, BrO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , y así sucesivamente, los átomos de oxígeno rodean a los átomos no metálicos centrales. Después de seguir este formato, de colocar enlaces sencillos, y de distribuir los pares de electrones no compartidos, tenemos



Observe que aquí, y en cualquier otra parte, la estructura de Lewis para un ion se escribe entre corchetes con la carga afuera en la esquina superior derecha.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Represente la estructura de Lewis para (a) el ion ClO_2^- , (b) el ion PO_4^{3-} .

**Carga formal**

Cuando representamos una estructura de Lewis, describimos cómo se distribuyen los electrones en una molécula (o ion poliatómico). En algunos casos, podemos dibujar (o representar) varias estructuras de Lewis distintas que se apeguen a la regla del octeto. ¿Cómo decidimos cuál es la más razonable? Un método es “contabilizar” los electrones de valencia para determinar la carga formal de cada átomo en cada estructura de Lewis. La **carga formal** de cualquier átomo en una molécula es la carga que tendría el átomo si todos los átomos de la molécula tuvieran la misma electronegatividad (es decir, si cada par electrónico enlazante de la molécula se compartiera equitativamente entre sus dos átomos).

Para calcular la carga formal de cualquier átomo en una estructura de Lewis, asignamos los electrones a los átomos de la siguiente forma:

1. Todos los electrones no compartidos (no enlazantes) se asignan al átomo en que se encuentran.
2. En cualquier enlace (sencillo, doble o triple) se asigna la mitad de los electrones enlazantes a cada átomo en el enlace.

Entonces, la carga formal de cada átomo se calcula *restando el número de electrones de valencia del átomo aislado, menos el número de electrones asignados al átomo*.

Ilustremos este procedimiento calculando las cargas formales de los átomos de C y N en el ion cianuro, CN^- , el cual tiene la siguiente estructura de Lewis:



Para el átomo de C, hay 2 electrones no enlazantes y 3 electrones de los 6 del enlace triple ($\frac{1}{2} \times 6 = 3$) para un total de 5. El número de electrones de valencia de un átomo neutro de C es 4. Por lo tanto, la carga formal del C es $4 - 5 = -1$. En el caso del N, hay 2 electrones no enlazantes y 3 electrones del enlace triple. Como el número de electrones de valencia de un átomo neutro de N es 5, su carga formal es $5 - 5 = 0$. Por lo tanto, las cargas formales de los átomos en la estructura de Lewis que corresponde al CN^- son:



Observe que la suma de las cargas formales es igual a la carga general del ion, $1-$. Las cargas formales de una molécula neutra deben sumar cero, mientras que las de un ion deben sumar la carga general del ion.

El concepto de carga formal nos ayuda a elegir entre varias estructuras de Lewis. Consideremos la molécula de CO_2 para ver cómo se hace esto. Como vimos en la sección 8.3, el CO_2 se representa con dos enlaces dobles. Sin embargo, también podemos cumplir la regla del octeto dibujando una estructura de Lewis con un enlace sencillo y un enlace triple. Al calcular la carga formal de cada átomo en estas estructuras, tenemos

	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$			$:\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$		
Electrones de valencia:	6	4	6	6	4	6
-(Electrones asignados al átomo):	6	4	6	7	4	5
Carga formal:	0	0	0	-1	0	+1

En ambos casos observe que las cargas formales suman cero, como debe ser, ya que el CO_2 es una molécula neutra. Entonces, ¿cuál es la estructura correcta? Como regla general, cuando varias estructuras de Lewis sean posibles, utilizaremos las siguientes reglas para elegir la más correcta:

1. En general, elegimos la estructura de Lewis en la que las cargas formales de los átomos se acerquen más a cero.
2. Por lo general elegimos la estructura de Lewis en la que cualquier carga negativa resida en los átomos más electronegativos.

Por lo tanto, la primera estructura de Lewis para el CO_2 es la más correcta, ya que los átomos no tienen cargas formales y, por lo tanto, cumple la primera regla.

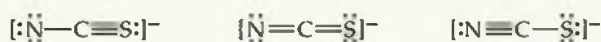
Aunque el concepto de carga formal nos ayuda a elegir entre varias estructuras de Lewis, es muy importante que recuerde que *las cargas formales no representan cargas reales de los átomos*. Estas cargas sólo representan una convención de contabilidad. Las distribuciones de carga reales en las moléculas y iones son determinadas no por las cargas formales, sino por un número de factores, que incluyen las diferencias de electronegatividad entre los átomos.

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que una estructura de Lewis para una molécula neutra que contiene flúor da como resultado una carga formal de $+1$ para el átomo de flúor. ¿A qué conclusión llegaría?

EJEMPLO RESUELTO 8.9 | Estructuras de Lewis y cargas formales

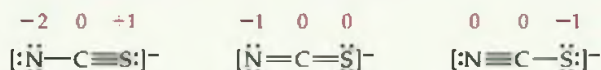
Las siguientes son tres posibles estructuras de Lewis para el ion tiocianato, NCS^- :



(a) Determine las cargas formales de los átomos de cada estructura. (b) ¿Qué estructura es la más correcta?

SOLUCIÓN

(a) Los átomos neutros de N, C y S, tienen cinco, cuatro y seis electrones de valencia, respectivamente. Podemos determinar las siguientes cargas formales en las tres estructuras utilizando las reglas que acabamos de explicar:

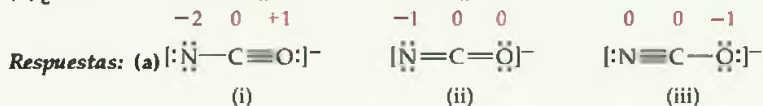


Como debe ser, las cargas formales de las tres estructuras suman $1-$, la carga general del ion.

(b) Utilizaremos las reglas sobre la mejor estructura de Lewis para determinar cuál de estas tres estructuras es la más correcta. Como explicamos en la sección 8.4, el N es más electronegativo que el C o el S. Por lo tanto, esperamos que cualquier carga formal negativa se encuentre en el átomo de N (regla 2). Además, por lo general elegimos la estructura de Lewis que produce las cargas formales de magnitud más pequeña (regla 1). Por estas dos razones, la estructura de en medio es la estructura de Lewis más correcta para el ion NCS^- .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ion cianato (NCO^-), como el ion tiocianato, tiene tres estructuras de Lewis posibles. (a) Dibuje estas tres estructuras y asigne cargas formales a los átomos de cada estructura. (b) ¿Cuál es la estructura de Lewis más correcta?



(b) La estructura (iii), la cual coloca una carga negativa en el oxígeno, el más electronegativo de los tres elementos, es la estructura de Lewis más correcta.

Un panorama detallado

NÚMEROS DE OXIDACIÓN, CARGAS FORMALES Y CARGAS PARCIALES REALES

En el capítulo 4 presentamos las reglas para asignar *números de oxidación* a los átomos. El concepto de electronegatividad es la base de estos números. El número de oxidación de un átomo es la carga que tendría si sus enlaces fueran completamente iónicos. Es decir, para determinar el número de oxidación, se cuentan todos los electrones compartidos del átomo más electronegativo. Por ejemplo, considere la estructura de Lewis del HCl que aparece en la figura 8.10(a) ▼. Para asignar números de oxidación, el par de electrones en el enlace covalente entre los átomos es asignado al átomo más electronegativo, Cl. Este procedimiento da al Cl ocho electrones de la capa de valencia, uno más que el átomo neutro. Por lo tanto, su número de oxidación es -1 . El hidrógeno no tiene electrones de valencia cuando se cuentan de esta forma, por lo que se le asigna un número de oxidación de $+1$.

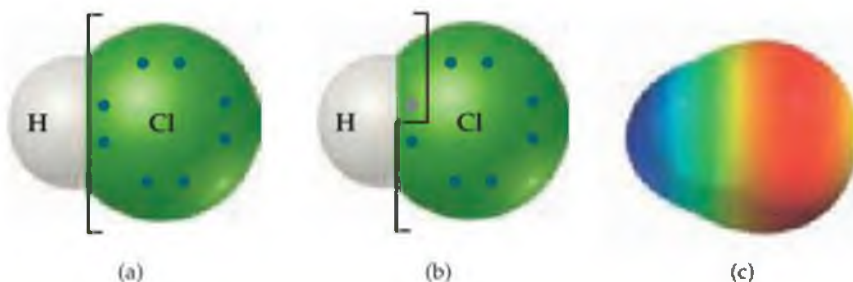
En esta sección acabamos de considerar otra forma de contar electrones para llegar a las *cargas formales*. La carga formal se asigna ignorando la electronegatividad y dando la misma cantidad de electrones a los enlaces de los átomos enlazados. Considere de nuevo la molécula de HCl, pero en esta ocasión divida el par de electrones enlazante de forma equitativa entre el H y el Cl, como muestra la figura 8.10(b). En este caso, el Cl tiene siete electrones asignados, los mismos que el átomo neutro de Cl. Por tanto, la carga formal del Cl en este compuesto es 0. Asimismo, la carga formal del H también es 0.

Ni el número de oxidación, ni la carga formal proporcionan una descripción precisa de las cargas reales de los átomos. Los números de oxidación le dan mucha importancia a la función de la electronegatividad, y las cargas formales la ignoran por completo. Parece razonable que los electrones de los enlaces covalentes deben distribuirse de acuerdo con las electronegatividades relativas de los átomos enlazados. En la figura 8.6 vemos

que el Cl tiene una electronegatividad de 3.0, mientras que la del H es de 2.1. Por lo tanto, podríamos esperar que el átomo más electronegativo, Cl, tuviera aproximadamente $3.0/(3.0 + 2.1) = 0.59$ de carga eléctrica en el par enlazante, mientras que el átomo de H tiene $2.1/(3.0 + 2.1) = 0.41$ de la carga. Como el enlace consiste en dos electrones, el átomo de Cl comparte $0.59 \times 2e = 1.18e$, o $0.18e$ más que el átomo neutro del Cl. Esto da lugar a una carga parcial de $0.18-$ sobre el Cl y $0.18+$ sobre el H (observe nuevamente que colocamos los signos $+$ y $-$ antes de la magnitud cuando hablamos de números de oxidación y de cargas formales, pero lo colocamos después de la magnitud, cuando hablamos de cargas reales).

El momento dipolar del HCl da una medida experimental de las cargas parciales de cada átomo. En el Ejercicio resuelto 8.5 vimos que el momento dipolar del HCl indica una separación de cargas, el H con una carga parcial de $0.178+$ y el Cl con una carga parcial de $0.178-$, lo cual prácticamente concuerda con nuestra sencilla aproximación basada en las electronegatividades. Aunque ese tipo de cálculo proporciona números “aproximados” para la magnitud de la carga de los átomos, la relación entre las electronegatividades y la separación de las cargas es, por lo general, más complicada. Como ya hemos visto, se han desarrollado programas para computadora que emplean principios de la mecánica cuántica para obtener estimaciones más precisas de las cargas parciales en los átomos, incluso en moléculas complejas. La figura 8.10(c) muestra una representación gráfica de la distribución de carga en el HCl.

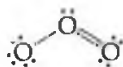
Ejercicios relacionados: 8.6, 8.47, 8.48, 8.49, 8.50, 8.88 y 8.89.



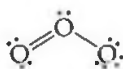
◀ **Figura 8.10** Número de oxidación y carga formal. (a) El número de oxidación para cualquier átomo en una molécula se determina asignando todos los electrones compartidos al átomo más electronegativo (en este caso el Cl). (b) Las cargas formales se derivan dividiendo todos los pares de electrones compartidos de forma equitativa entre los átomos enlazados. (c) Distribución calculada de la densidad electrónica en una molécula de HCl. Las regiones con una carga relativamente más negativa aparecen en rojo; aquellas con carga más positiva aparecen en azul. La carga negativa se localiza claramente en el átomo del cloro.

8.6 ESTRUCTURAS DE RESONANCIA

En ocasiones encontramos moléculas y iones cuyos arreglos atómicos determinados de manera experimental no se describen adecuadamente con una sola estructura de Lewis. Considere una molécula de ozono, O_3 , la cual es una molécula flexionada con dos longitudes de enlace iguales, $O-O$ (Figura 8.11 ►). Debido a que cada átomo de oxígeno contribuye con 6 electrones de valencia, la molécula de ozono tiene 18 electrones de valencia. Al escribir la estructura de Lewis, vemos que debemos tener un enlace sencillo $O-O$ y un enlace doble $O=O$ para obtener un octeto de electrones alrededor de cada átomo:



Sin embargo, esta estructura por sí sola no puede ser correcta, ya que requiere que un enlace $O-O$ sea diferente del otro, contrario a la estructura observada; esperaríamos que el enlace doble $O=O$ fuera más corto que el enlace sencillo $O-O$. (Sección 8.3) Sin embargo, al dibujar la estructura de Lewis, podríamos sólo haber colocado el enlace doble $O=O$ del lado izquierdo:



Colocar a los átomos en estas dos formas alternas de estructuras de Lewis, pero completamente equivalentes para el ozono es lo mismo, pero la ubicación de los electrones es distinta. A las estructuras de Lewis de este tipo se les conoce como **estructuras de resonancia**. Para describir en forma adecuada la estructura del ozono, escribimos ambas estructuras de Lewis y utilizamos una flecha con dos puntas para indicar que la molécula real está descrita por el promedio de las dos estructuras de resonancia:

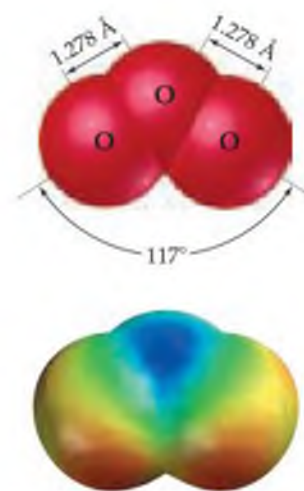


Para comprender por qué ciertas moléculas requieren más de una estructura de resonancia, podemos hacer una analogía con la mezcla de pintura (Figura 8.12 ►). El azul y el amarillo son colores primarios de pigmentos de pinturas. Una mezcla equitativa de pigmentos azul y amarillo produce un pigmento verde. No podemos describir la pintura verde en términos de un solo color primario, aunque siga teniendo su propia identidad. La pintura verde no oscila entre sus dos colores primarios: no es azul una parte de tiempo, ni amarilla el resto del tiempo. De forma similar, las moléculas como el ozono no pueden describirse como si oscilaran entre las dos estructuras de Lewis individuales que vimos arriba.

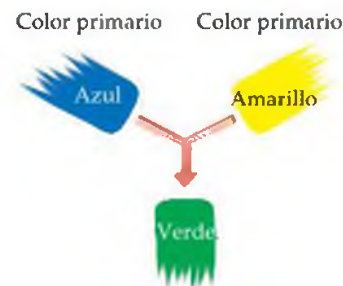
El verdadero arreglo de los electrones en las moléculas como el O_3 debe considerarse como una combinación de dos (o más) estructuras de Lewis. Por analogía con la pintura verde, la molécula tiene su propia identidad, independientemente de las estructuras de resonancia individuales. Por ejemplo, la molécula de ozono siempre tiene dos enlaces $O-O$ equivalentes, cuyas longitudes son intermedias entre las longitudes de un enlace sencillo oxígeno-oxígeno, y un enlace doble oxígeno-oxígeno. Otra forma de ver esto es afirmar que las reglas para dibujar estructuras de Lewis no nos permiten tener una sola estructura que represente adecuadamente a la molécula de ozono. Por ejemplo, no hay reglas para dibujar medios enlaces. Podemos sortear esta limitación dibujando dos estructuras de Lewis equivalentes que, cuando se promedian, dan algo muy parecido a lo que se observa experimentalmente.

PIÉNSELO UN POCO

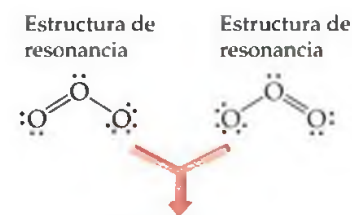
Los enlaces $O-O$ del ozono con frecuencia se describen como “uno y medio” enlaces. ¿Esta descripción es consistente con el concepto de resonancia?



▲ **Figura 8.11 Ozono.** Estructura molecular (arriba) y diagrama de distribución electrónica (abajo) para la molécula de ozono, O_3 .



(a)

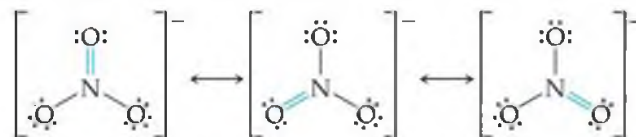


Molécula de ozono

(b)

▲ **Figura 8.12 Resonancia.** Describir una molécula como una combinación de diferentes estructuras de resonancia es parecido a describir un color de pintura como una combinación de colores primarios. (a) La pintura verde es una combinación de azul y amarillo. No podemos describir al verde como un solo color primario. (b) La molécula de ozono es una combinación de dos estructuras de resonancia. No podemos describir a la molécula de ozono en términos de una sola estructura de Lewis.

Como un ejemplo adicional de estructuras de resonancia, considere al ion nitrato, NO_3^- , para el cual podemos representar tres estructuras de Lewis equivalentes:



Observe que el arreglo de los átomos es el mismo en cada estructura; sólo difiere la ubicación de los electrones. Al escribir estructuras de resonancia, los mismos átomos deben enlazarse entre sí en todas las estructuras, de tal forma que las únicas diferencias se presenten en las posiciones de los electrones. Las tres estructuras de Lewis juntas describen adecuadamente al ion nitrato, las cuales tienen las mismas longitudes de enlace $\text{N}-\text{O}$.

PIÉNSELO UN POCO

De la misma forma como describimos los enlaces $\text{O}-\text{O}$ para el O_3 como “uno y medio” enlaces, ¿cómo describiría los enlaces $\text{N}-\text{O}$ para el NO_3^- ?

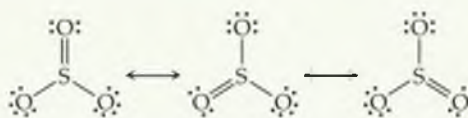
En algunos casos, todas las estructuras de Lewis para una especie quizá no sean equivalentes entre sí. En cambio, una o más pueden representar un arreglo más estable que las otras posibilidades; más adelante veremos algunos ejemplos.

EJERCICIO RESUELTO 8.10 | Estructuras de resonancia

¿Cuál se predice que tendrá los enlaces más cortos azufre-oxígeno, el SO_3 o el SO_3^{2-} ?

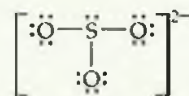
SOLUCIÓN

El átomo de azufre tiene seis electrones de valencia, al igual que el oxígeno. Por lo tanto, el SO_3 contiene 24 electrones de valencia. Al escribir la estructura de Lewis, vemos que podemos dibujar tres estructuras de resonancia equivalentes:



Como fue el caso del NO_3^- , la estructura real del SO_3 es una combinación equitativa de las tres. Por lo tanto, cada distancia de enlace $\text{S}-\text{O}$ debe ser de aproximadamente un tercio de la distancia de un enlace sencillo y de un enlace doble (vea el ejercicio anterior de Piénselo un poco). Es decir, deben ser más cortos que los enlaces sencillos, pero no tan cortos como los enlaces dobles.

El ion SO_3^{2-} tiene 26 electrones, lo que origina una estructura de Lewis en la que todos los enlaces $\text{S}-\text{O}$ son enlaces sencillos:

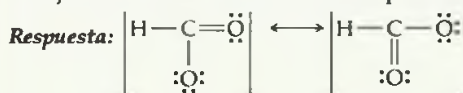


No hay otras estructuras de Lewis razonables para este ion. Éste puede describirse mejor con una sola estructura de Lewis que con varias estructuras de resonancia.

Nuestro análisis sobre estructuras de Lewis nos lleva a concluir que el SO_3 debe tener los enlaces $\text{S}-\text{O}$ más cortos, y el SO_3^{2-} los más largos. Esta conclusión es correcta: las longitudes de enlace $\text{S}-\text{O}$ medidas experimentalmente son 1.42 Å en el SO_3 , y 1.51 Å en el SO_3^{2-} .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

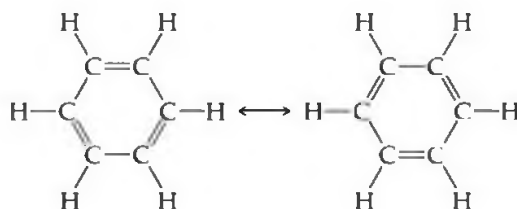
Dibuje dos estructuras de resonancia equivalentes para el ion formato, HCO_2^- .



Resonancia en el benceno

La resonancia es un concepto extremadamente importante para describir los enlaces de las moléculas orgánicas, en particular en aquellas conocidas como moléculas *aromáticas*. Las moléculas aromáticas orgánicas incluyen al hidrocarburo conocido como *benceno*, el cual tiene la fórmula molecular C_6H_6 (Figura 8.13 ►). Los seis átomos de C del benceno están enlazados en un anillo hexagonal, y un átomo de H está enlazado a cada átomo de C.

Podemos escribir dos estructuras de Lewis equivalentes para el benceno, cada una de las cuales cumple la regla del octeto. Estas dos estructuras están en resonancia:



Cada estructura de resonancia muestra tres enlaces sencillos C—C y tres enlaces dobles C=C pero los enlaces dobles se encuentran en lugares diferentes en las dos estructuras. La estructura experimental del benceno muestra que los seis enlaces C—C tienen la misma longitud, 1.40 Å, un valor intermedio entre las longitudes de enlace típicas del enlace sencillo C—C (1.54 Å) y del enlace doble C=C (1.34 Å).

El benceno comúnmente se representa omitiendo los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono, y sólo se muestra el armazón carbono-carbono sin etiquetar los vértices. De acuerdo con esta convención, la resonancia de la molécula de benceno se representa, ya sea con dos estructuras separadas por una flecha con dos puntas, como en nuestros demás ejemplos, o mediante una notación abreviada en la que dibujamos un hexágono con un círculo en su interior:

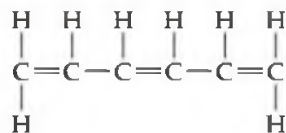


La notación abreviada de la derecha nos recuerda que el benceno es una combinación de dos estructuras de resonancia; destaca que los enlaces dobles C=C no pueden asignarse a lados específicos del hexágono. Los químicos utilizan ambas representaciones del benceno de forma indistinta.

El arreglo de los enlaces del benceno le confiere una estabilidad especial a la molécula. Como resultado, literalmente millones de compuestos orgánicos contienen los anillos de seis miembros característicos del benceno. Muchos de estos compuestos son importantes en bioquímica, en la industria farmacéutica y en la producción de materiales modernos. En el capítulo 9 hablaremos más sobre los enlaces del benceno, y en el capítulo 25 sobre su inusual estabilidad.

PIÉNSELO UN POCO

Toda estructura de Lewis que corresponda al benceno tiene tres enlaces dobles C=C. Otro hidrocarburo que contiene tres enlaces dobles C=C es el *hexatrieno*, C_6H_8 . Una estructura de Lewis para el hexatrieno es



¿Esperaría que el hexatrieno tuviera varias estructuras de resonancia como el benceno? Si no es así, ¿por qué esta molécula es distinta a la del benceno con respecto a la resonancia?



(a)



(b)

▲ Figura 8.13 El benceno, un compuesto orgánico aromático.

(a) El benceno se obtiene por la destilación de combustibles fósiles. En Estados Unidos se producen anualmente más de 4 mil millones de libras de benceno. Debido a que el benceno es un carcinógeno, su uso está muy regulado. (b) La molécula de benceno es un hexágono regular de átomos de carbono con un átomo de hidrógeno enlazado a cada carbono.

8.7 EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO

La regla del octeto es tan sencilla y útil para introducir los conceptos básicos de los enlaces que podría pensar que siempre se cumple. Sin embargo, en la sección 8.2, mencionamos sus limitaciones al tratar con compuestos iónicos de los metales de transición. La regla del octeto no se cumple en muchas situaciones que involucran enlaces covalentes. Estas excepciones a la regla del octeto son de tres tipos principales:

1. Moléculas y iones poliatómicos que contienen un número impar de electrones.
2. Moléculas y iones poliatómicos en los que un átomo tiene menos de un octeto de electrones de valencia.
3. Moléculas y iones poliatómicos en los que un átomo tiene más de un octeto de electrones de valencia.

Número impar de electrones

En la gran mayoría de las moléculas y iones poliatómicos, el número total de electrones de valencia es par, y ocurre un apareamiento completo de electrones. Sin embargo, en algunas moléculas y iones poliatómicos, como el ClO_2 , NO , NO_2 y O_2^- , el número de electrones de valencia es impar. Es imposible aparear totalmente estos electrones, y no puede alcanzarse un octeto alrededor de cada átomo. Por ejemplo, el NO contiene $5 + 6 = 11$ electrones de valencia. Las dos estructuras de Lewis más importantes para esta molécula son

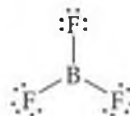


PIÉNSELO UN POCO

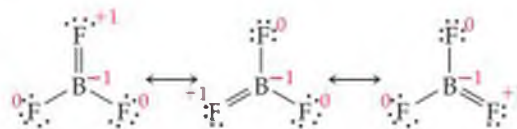
¿Cuál de las estructuras de Lewis mostradas arriba para el NO sería preferible según el análisis de las cargas formales?

Menos de un octeto de electrones de valencia

Un segundo tipo de excepción se presenta cuando hay menos de ocho electrones de valencia alrededor de un átomo en una molécula o ion poliatómico. Esta situación también es relativamente rara (con excepción del hidrógeno y el helio, como ya hemos explicado) y se presenta con más frecuencia en compuestos del boro y el berilio. Como un ejemplo, consideremos el trifluoruro de boro, BF_3 . Si seguimos los primeros cuatro pasos del procedimiento que se encuentra al principio de la sección 8.5 para representar estructuras de Lewis, obtenemos la estructura

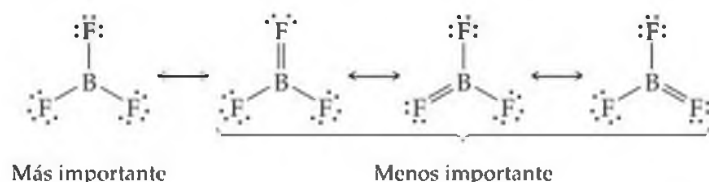


Sólo hay seis electrones alrededor del átomo de boro. En esta estructura de Lewis las cargas formales tanto en el átomo de B como en los de F son cero. Podríamos completar el octeto alrededor del boro formando un enlace doble (paso 5). Al hacerlo, vemos que hay tres estructuras de resonancia equivalentes (las cargas formales de cada átomo aparecen en rojo):

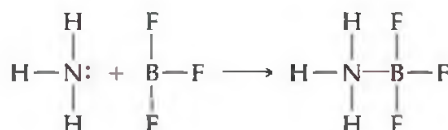


Estas estructuras de Lewis fuerzan al átomo de flúor a compartir electrones adicionales con el átomo de boro, lo que es inconsistente con la alta electronegatividad del flúor. De hecho, las cargas formales nos indican que ésta es una situación desfavorable.

table. En cada una de las estructuras de Lewis, el átomo de F involucrado en el enlace doble $B=F$ tiene una carga formal de +1, mientras que el átomo de B menos electronegativo, tiene una carga formal de -1. Por lo tanto, las estructuras de Lewis donde hay un enlace doble $B=F$ son menos importantes que la que tiene menos de un octeto de electrones de valencia alrededor del boro:



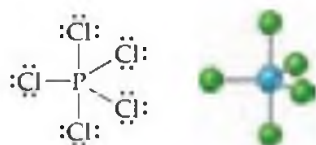
Por lo general representamos al BF_3 únicamente mediante la estructura de resonancia de la extrema izquierda, en la que sólo hay seis electrones de valencia alrededor del boro. El comportamiento químico del BF_3 es consistente con esta representación. En particular, el BF_3 reacciona muy energicamente con moléculas que tienen un par de electrones no compartido, el cual puede utilizarse para formar un enlace con el boro. Por ejemplo, el BF_3 reacciona con amoníaco, NH_3 , para formar el compuesto NH_3BF_3 :



En este compuesto estable, el boro tiene un octeto de electrones de valencia. En el capítulo 16, consideraremos con más detalle este tipo de reacciones cuando estudiemos los ácidos y bases de Lewis. [∞\(Sección 16.11\)](#)

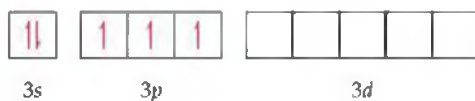
Más de un octeto de electrones de valencia

La tercera clase de las excepciones, y la más grande, consiste en moléculas o iones poliatómicos en las que hay más de ocho electrones en la capa de valencia de un átomo. Por ejemplo, cuando dibujamos la estructura de Lewis para el PCl_5 , nos vemos forzados a “expandir” la capa de valencia y colocar 10 electrones alrededor del átomo de fósforo central:



Otros ejemplos de moléculas y iones con capas de valencia “extendidas” son el SF_6 , AsF_6^- y ICl_4^- . Las moléculas correspondientes que tienen un átomo del segundo periodo como átomo central, como el NCl_5 y OF_4 , no existen. Veamos por qué sólo se observan las capas de valencia expandidas en los elementos partir del tercer periodo de la tabla periódica.

Los elementos del segundo periodo sólo tienen orbitales de valencia $2s$ y $2p$ disponibles para formar enlaces. Como estos orbitales pueden contener un máximo de ocho electrones, nunca encontramos más de un octeto de electrones alrededor de los elementos del segundo periodo. Sin embargo, los elementos a partir del tercer periodo, tienen orbitales ns , np y np sin llenar, los cuales pueden utilizarse para formar enlaces. Por ejemplo, el diagrama de orbitales para la capa de valencia de un átomo de fósforo es



Aunque los elementos del tercer periodo con frecuencia cumplen la regla del octeto, como en el PCl_3 , también con frecuencia exceden el octeto, utilizando aparentemente sus orbitales d vacíos para dar cabida a electrones adicionales.*

El tamaño también desempeña una función importante cuando se trata de definir si un átomo en una molécula o ion poliatómico puede dar cabida a más de ocho electrones en su capa de valencia. Entre más grande sea el átomo central, mayor será el número de átomos que podrán rodearlo. Por lo tanto, el número de moléculas y iones con capas de valencia expandidas aumenta cuando el tamaño del átomo central se incrementa. El tamaño de los átomos que lo rodean también es importante. Las capas de valencia expandidas se presentan con más frecuencia cuando el átomo central está enlazado a los átomos más pequeños y más electronegativos, como el F, Cl y O.

EJERCICIO RESUELTO 8.11 | Estructura de Lewis para un ion con una capa de valencia expandida

Dibuje la estructura de Lewis para el ICl_4^- .

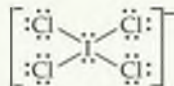
SOLUCIÓN

El yodo (Grupo 7A) tiene siete electrones de valencia. Cada cloro (Grupo 7A) también tiene siete. Se añade un electrón adicional para explicar la carga 1^- del ion. Por lo tanto, el número total de electrones de valencia es

$$7 + 4(7) + 1 = 36$$

El átomo de I es el átomo central en el ion. Si colocamos ocho electrones alrededor de cada átomo de Cl (incluyendo un par de electrones entre el I y cada Cl para representar el enlace sencillo entre estos átomos) requerimos $8 \times 4 = 32$ electrones.

Por lo tanto, nos quedan $36 - 32 = 4$ electrones por colocar en el yodo, que es el átomo más grande:



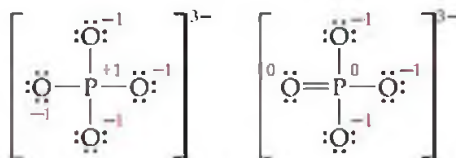
El yodo tiene 12 electrones de valencia a su alrededor, cuatro más de los necesarios para un octeto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

- (a) ¿Cuál de los siguientes átomos nunca se encuentra con más de un octeto de electrones de valencia a su alrededor: S, C, P, Br?
 (b) Dibuje la estructura de Lewis para el XeF_2 .

Respuestas: (a) C, (b) $\text{F} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{F}$

En ocasiones encontrará estructuras de Lewis escritas con una capa de valencia expandida, aun cuando las estructuras puedan escribirse con un octeto. Por ejemplo, considere las siguientes estructuras de Lewis para el ion fosfato, PO_4^{3-} :



Las cargas formales de los átomos aparecen en rojo. En la estructura de Lewis de la izquierda, el átomo de P cumple la regla del octeto. En la estructura de Lewis de la derecha, el átomo de P tiene una capa de valencia expandida de cinco pares de electrones,[†] lo que da lugar a cargas formales más pequeñas en los átomos. ¿Cuál estructura de Lewis es una mejor representación del enlace en PO_4^{3-} ? Los cálculos

*De acuerdo con ciertos cálculos teóricos, algunos químicos han cuestionado si los orbitales de valencia d en realidad se utilizan en los enlaces de moléculas y iones con capas de valencia expandidas. Sin embargo, la presencia de orbitales de valencia d a partir del periodo 3, proporciona la explicación más sencilla para este fenómeno, especialmente en el contexto de un libro de química general.

[†]La estructura de Lewis que aparece a la derecha tiene cuatro formas de resonancia equivalentes. Para mayor claridad, sólo mostramos una.

teóricos basados en la mecánica cuántica sugieren que la estructura de la izquierda es la mejor estructura de Lewis individual para el ion fosfato. En general, cuando elijamos entre las estructuras de Lewis alternativas, si es posible dibujar una estructura de Lewis que cumpla la regla del octeto sin utilizar enlaces múltiples, esa estructura será la preferible.

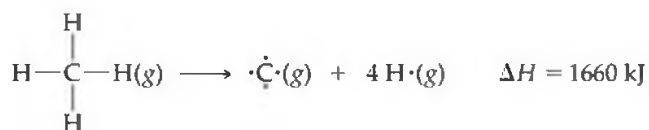
8.8 FUERZA DE LOS ENLACES COVALENTES

La estabilidad de una molécula está relacionada con la fuerza de los enlaces covalentes que contiene. La fuerza de un enlace covalente entre dos átomos está determinada por la energía necesaria para romper el enlace. Es más fácil relacionar la fuerza de enlace con el cambio de entalpía en reacciones en donde los enlaces se rompen. (Sección 5.4) La **entalpía de enlace** es el cambio de entalpía, ΔH , para la ruptura de un enlace en particular en un mol de la sustancia gaseosa. Por ejemplo, la entalpía de enlace entre los átomos de cloro de la molécula de Cl_2 es el cambio de entalpía cuando 1 mol de Cl_2 se disocia en los átomos de cloro:



Utilizamos la designación D (tipo de enlace) para representar las entalpías de enlace.

Es muy sencillo asignar entalpías de enlace a los enlaces que se encuentran en moléculas diatómicas, tales como el enlace $\text{Cl}-\text{Cl}$ en Cl_2 , $D(\text{Cl}-\text{Cl})$ o el enlace $\text{H}-\text{Br}$ en HBr , $D(\text{H}-\text{Br})$. La entalpía de enlace es la energía requerida para disociar una molécula diatómica en sus átomos componentes. Muchos enlaces importantes, tales como el $\text{C}-\text{H}$ sólo existen en moléculas poliatómicas. Por lo general, en este tipo de enlaces utilizamos las entalpías de enlace *promedio*. Por ejemplo, el cambio de entalpía del siguiente proceso, en el cual la molécula de metano se descompone en sus cinco átomos (un proceso llamado *atomización*) se puede utilizar para definir una entalpía de enlace promedio para el enlace $\text{C}-\text{H}$, $D(\text{C}-\text{H})$:



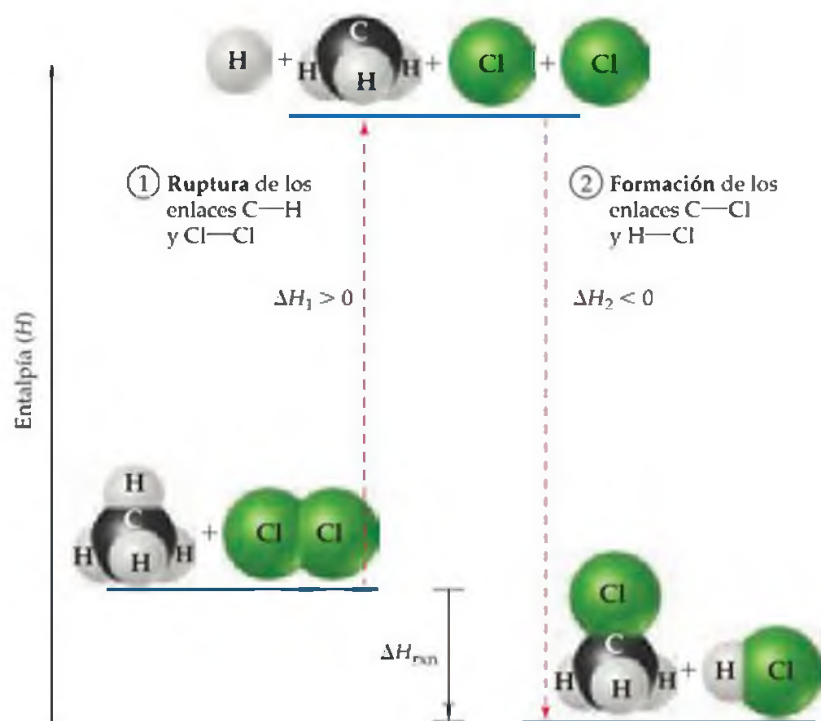
Debido a que existen cuatro enlaces $\text{C}-\text{H}$ equivalentes en el metano, el calor de atomización es igual a la suma de las entalpías de enlace de los cuatro enlaces $\text{C}-\text{H}$. Por lo tanto, la entalpía de enlace promedio $\text{C}-\text{H}$ para el CH_4 es $D(\text{C}-\text{H}) = (1660/4) \text{ kJ/mol} = 415 \text{ kJ/mol}$.

La entalpía de enlace de un conjunto dado de átomos, digamos $\text{C}-\text{H}$, depende del resto de la molécula de la cual forma parte el par de átomos. Sin embargo, por lo general, la variación de una molécula a otra es por lo regular pequeña, lo cual apoya la idea de que los pares de electrones enlazantes se localizan entre los átomos. Si consideramos las entalpías de enlace $\text{C}-\text{H}$ en muchos compuestos diferentes, encontramos que la entalpía de enlace promedio es de 413 kJ/mol , que es muy cercana al valor de 415 kJ/mol calculado a partir del CH_4 .

PIÉNSELO UN POCO

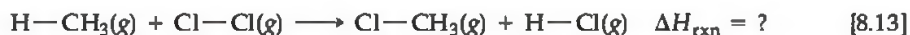
En la sección 2.9, presentamos por primera vez el hidrocarburo *etano*, C_2H_6 . ¿Cómo podría utilizar la entalpía de atomización del $\text{C}_2\text{H}_6(g)$ junto con el valor de $D(\text{C}-\text{H})$ para proporcionar un valor estimado para la $D(\text{C}-\text{C})$?

La tabla 8.4 ▼ presenta distintas entalpías de enlace promedio. La **entalpía de enlace siempre es una cantidad positiva**; siempre se necesita energía para romper un enlace químico. Por el contrario, cuando se forma un enlace entre dos átomos gaseosos o fragmentos moleculares, siempre se libera energía. Mientras más grande sea la entalpía de enlace, más fuerte será el enlace.



◀ **Figura 8.14** Uso de las entalpías de enlace para calcular ΔH_{rxn} . Las entalpías de enlace promedio se utilizan para estimar el ΔH_{rxn} de la reacción que aparece en la ecuación 8.13. La ruptura de los enlaces C—H y Cl—Cl producen un cambio de entalpía positivo (ΔH_1), mientras que la formación de los enlaces C—Cl y H—Cl ocasionan un cambio de entalpía negativo (ΔH_2). Los valores de ΔH_1 y ΔH_2 se estiman a partir de valores en la tabla 8.4. De la ley de Hess, $\Delta H_{rxn} = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Por ejemplo, considere la reacción en fase gaseosa entre el metano, CH_4 , y el cloro para producir cloruro de metilo, CH_3Cl , y cloruro de hidrógeno, HCl :



En la figura 8.14 ▲ aparece nuestro procedimiento de dos etapas. Vemos que en el curso de esta reacción se rompen y se forman los enlaces siguientes:

Enlaces que se rompen: 1 mol C—H, 1 mol Cl—Cl

Enlaces que se forman: 1 mol C—Cl, 1 mol H—Cl

Primero proporcionamos suficiente energía para romper los enlaces C—H y Cl—Cl, los cuales elevarán la entalpía del sistema. Después formamos los enlaces C—Cl y H—Cl, lo cual libera energía y disminuye la entalpía del sistema. Mediante la ecuación 8.12 y los datos de la tabla 8.4, estimamos la entalpía de la reacción como

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn} &= [D(\text{C}-\text{H}) + D(\text{Cl}-\text{Cl})] - [D(\text{C}-\text{Cl}) + D(\text{H}-\text{Cl})] \\ &= (413 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}) - (328 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ}) = -104 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La reacción es exotérmica debido a que los enlaces de los productos (especialmente el enlace H—Cl) son más fuertes que los enlaces de los reactivos (especialmente el enlace Cl—Cl).

Por lo general utilizamos entalpías de enlace para estimar ΔH_{rxn} sólo si no tenemos a la mano los valores de ΔH_f° necesarios. En el caso de la reacción anterior, no podemos calcular ΔH_{rxn} a partir de los valores de ΔH_f° y la ley de Hess, debido a que el valor de ΔH_f° para el $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ no aparece en el apéndice C. Si obtenemos el valor de ΔH_f° para el $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ de otra fuente (tal como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*) y utilizamos la ecuación 5.31, encontramos que el $\Delta H_{rxn} = -99.8 \text{ kJ}$ para la reacción de la ecuación 8.13. Por lo tanto, el uso de entalpías de enlace promedio proporciona una estimación razonablemente precisa del cambio real de entalpía de la reacción.

Es importante recordar que las entalpías de enlace se derivan de moléculas gaseosas y que, con frecuencia, son valores *promedio*. No obstante, las entalpías de enlace promedio son útiles para estimar con rapidez las entalpías de reacción, especialmente para las reacciones en fase gaseosa.

La química en acción

LOS EXPLOSIVOS Y ALFRED NOBEL

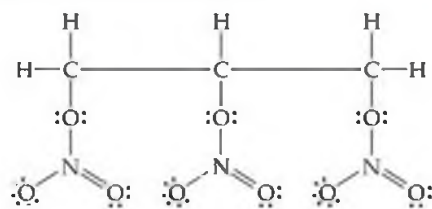
Los enlaces químicos son capaces de almacenar enormes cantidades de energía. Quizá la ilustración más gráfica de este hecho se puede ver en ciertas sustancias moleculares que se utilizan como explosivos. La explicación sobre las entalpías de enlace nos permite examinar con mayor detalle algunas de las propiedades de dichas sustancias explosivas.

Un explosivo debe tener las siguientes características: (1) se debe descomponer de manera muy exotérmica; (2) los productos de su descomposición deben ser gaseosos, de manera que una gran presión del gas acompañe a la descomposición; (3) su descomposición debe ocurrir con gran rapidez, y (4) debe ser lo suficientemente estable, de manera que se pueda detonar de modo predecible. La combinación de los primeros tres efectos da lugar a la generación violenta de calor y de gases.

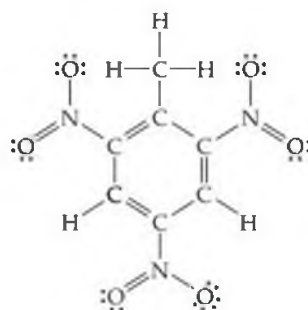
Para producir la reacción más exotérmica, un explosivo debe tener enlaces químicos débiles, y se debe descomponer en moléculas con enlaces muy fuertes. Al consultar las entalpías de enlace (Tabla 8.4), los enlaces $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}$ se encuentran entre los más fuertes. No es de sorprender que por lo general los explosivos sean diseñados para generar productos gaseosos $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Casi siempre se produce también vapor de agua.

Muchos explosivos comunes son moléculas orgánicas que contienen grupos nitro (NO_2) o nitrato (NO_3) unidos a un esqueleto de carbono. A continuación podemos ver las estructuras de Lewis de dos de los explosivos más conocidos, nitroglicerina y trinitrotolueno (TNT) (para mayor claridad, no se muestran aquí

las estructuras de resonancia). El TNT contiene el anillo de seis miembros característico del benceno.



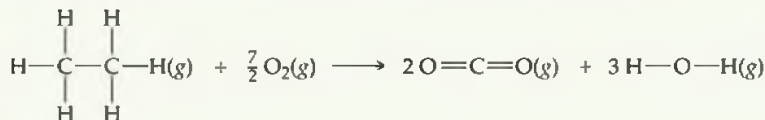
Nitroglicerina



Trinitrotolueno (TNT)

■ EJERCICIO RESUELTO 8.12 | Uso de las entalpías de enlace promedio

Utilizando la tabla 8.4, estime el ΔH para la siguiente reacción (en donde mostramos explícitamente los enlaces involucrados en los reactivos y en los productos):



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide que estimemos el cambio de entalpía para un proceso químico mediante las entalpías de enlace promedio para los enlaces que se rompen en los reactivos y que se forman en los productos.

Estrategia: Entre los reactivos, debemos romper seis enlaces $\text{C}-\text{H}$ y un enlace $\text{C}-\text{C}$ en el C_2H_6 ; también rompemos $\frac{7}{2} \text{O}_2$ de enlaces de O_2 . Entre los productos, formamos cuatro enlaces $\text{C}=\text{O}$ (dos en cada CO_2) y seis enlaces $\text{O}-\text{H}$ (dos en cada H_2O).

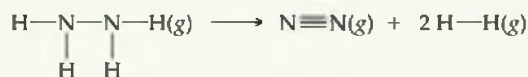
Resolución: Mediante la ecuación 8.12 y los datos de la tabla 8.4, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta H &= 6D(\text{C}-\text{H}) + D(\text{C}-\text{C}) + \frac{7}{2}D(\text{O}_2) - 4D(\text{C}=\text{O}) - 6D(\text{O}-\text{H}) \\ &= 6(413 \text{ kJ}) + 348 \text{ kJ} + \frac{7}{2}(495 \text{ kJ}) - (4(799 \text{ kJ}) + 6(463 \text{ kJ})) \\ &= 4558 \text{ kJ} - 5974 \text{ kJ} \\ &= -1416 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Comprobación: Esta estimación se puede comparar con el valor de -1428 kJ calculado a partir de datos termoquímicos más precisos; la coincidencia es buena.

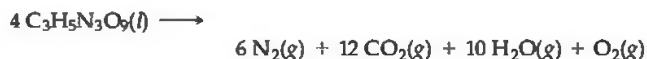
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Consultando la tabla 8.4, estime el ΔH para la reacción



Respuesta: -86 kJ .

La nitroglicerina es un líquido aceitoso, de color amarillo pálido. Es *muy sensible a los choques*: sólo con agitar el líquido se puede provocar su descomposición explosiva en gases nitrógeno, dióxido de carbono, agua y oxígeno:



Las grandes entalpías de enlace de las moléculas de N_2 (941 kJ/mol), de las moléculas de CO_2 (2×799 kJ/mol) y de las moléculas de agua (2×463 kJ/mol) hacen que esta reacción sea muy exotérmica. La nitroglicerina es un explosivo muy inestablemente debido a que está en *equilibrio explosivo* casi perfecto. Con excepción de una pequeña cantidad producida de $\text{O}_2(g)$, los únicos productos son N_2 , CO_2 y H_2O . Además, observe que, a diferencia de las reacciones de combustión (Sección 3.2), las explosiones son completamente autosuficientes. Ningún otro reactivo, como el $\text{O}_2(g)$, se necesita para la descomposición explosiva.

Debido a que la nitroglicerina es tan inestable, es difícil utilizarla como un explosivo controlable. El inventor sueco Alfred Nobel (Figura 8.15 ►) descubrió que al mezclar nitroglicerina con un material sólido absorbente, como tierra de diatomáceas o celulosa da como resultado un explosivo sólido (*dinamita*) que es mucho más seguro que la nitroglicerina líquida.

Ejercicios relacionados: 8.93 y 8.94.



▲ **Figura 8.15 Alfred Nobel (1833-1896), el inventor sueco de la dinamita.** De acuerdo con muchos relatos, el descubrimiento realizado por Nobel de que la nitroglicerina podía hacerse más estable por su absorción en celulosa fue un accidente. Este descubrimiento volvió a Nobel un hombre muy rico. Sin embargo, también era un hombre complejo y solitario, quien nunca se casó, enfermaba con frecuencia y padecía de depresión crónica. Inventó el explosivo militar más potente hasta la fecha, pero apoyó intensamente a los movimientos internacionales en pro de la paz. En su testamento estipuló que su fortuna se utilizara para establecer la entrega de premios a quienes “hubieran conferido los mayores beneficios a la humanidad”, incluyendo la conservación de la paz y la “fraternidad entre las naciones”. El premio Nobel es probablemente el premio más anhelado que un científico, escritor o defensor de la paz pudiera recibir.

Entalpía de enlace y longitud de enlace

Así como podemos definir la entalpía de enlace promedio, también podemos definir una longitud de enlace promedio para un número de tipos comunes de enlace. Algunos de éstos aparecen en la tabla 8.5 ▼. Es muy interesante la relación entre la entalpía de enlace, la longitud de enlace y el número de enlaces entre los átomos. Por ejemplo, podemos utilizar los datos de las tablas 8.4 y 8.5 para comparar las longitudes de enlace y las entalpías de enlace de los enlaces sencillos, dobles y triples de carbono-carbono:

$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$
154 Å	134 Å	120 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

Al incrementarse el número de enlaces entre los átomos de carbono, la entalpía de enlace aumenta y la longitud del enlace disminuye; es decir, los átomos de carbono se mantienen con más fuerza y se encuentran más unidos entre sí. En general, *al incrementarse el número de enlaces entre dos átomos, el enlace se vuelve más corto y más fuerte.*

TABLA 8.5 ■ Longitudes de enlace promedio para algunos enlace sencillos, dobles y triples

Enlace	Longitud del enlace (Å)	Enlace	Longitud del enlace (Å)
$\text{C}-\text{C}$	1.54	$\text{N}-\text{N}$	1.47
$\text{C}=\text{C}$	1.34	$\text{N}=\text{N}$	1.24
$\text{C}\equiv\text{C}$	1.20	$\text{N}\equiv\text{N}$	1.10
$\text{C}-\text{N}$	1.43	$\text{N}-\text{O}$	1.36
$\text{C}=\text{N}$	1.38	$\text{N}=\text{O}$	1.22
$\text{C}\equiv\text{N}$	1.16	$\text{O}-\text{O}$	1.48
$\text{C}-\text{O}$	1.43	$\text{O}=\text{O}$	1.21
$\text{C}=\text{O}$	1.23		
$\text{C}\equiv\text{O}$	1.13		

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

El fosgeno, una sustancia que se usó como gas venenoso durante la primera guerra mundial, es muy conocido debido a que fue elaborado, en principio, mediante la acción de la luz solar sobre una mezcla de gases de monóxido de carbono y cloro. Su nombre proviene de las palabras griegas *phos* (luz) y *genes* (nacido de). El fosgeno tiene la siguiente composición elemental: 12.14% C, 16.17% O y 71.69% Cl en masa. Su masa molar es de 98.9 g/mol. (a) Determine la fórmula molecular de este compuesto. (b) Dibuje tres estructuras de Lewis para la molécula que cumplan la regla del octeto para cada átomo (los átomos de Cl y O se enlazan al C). (c) Utilizando cargas formales, determine cuál estructura de Lewis es la más importante. (d) Utilizando entalpías de enlace promedio, estime el ΔH para la formación de fosgeno gaseoso a partir de CO(g) y $\text{Cl}_2\text{(g)}$.

SOLUCIÓN

(a) La fórmula empírica del fosgeno se puede determinar a partir de su composición elemental. ∞ (Sección 3.5) Si suponemos que contamos con 100 g del compuesto y calculamos el número de moles de C, O y Cl en esta muestra, tenemos:

$$(12.14 \text{ g C}) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 1.011 \text{ mol C}$$

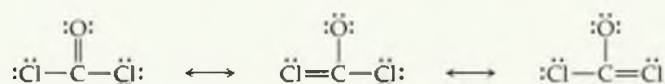
$$(16.17 \text{ g O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} \right) = 1.011 \text{ mol O}$$

$$(71.69 \text{ g Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35.45 \text{ g Cl}} \right) = 2.022 \text{ mol Cl}$$

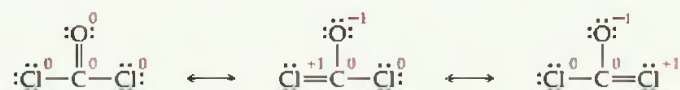
La relación del número de moles de cada elemento, que se obtiene al dividir cada número de moles entre la cantidad más pequeña, indica que existe un C y un O por cada dos Cl en la fórmula empírica COCl_2 .

La masa molar de la fórmula empírica es $12.01 + 16.00 + 2(35.45) = 98.91 \text{ g/mol}$, la misma que la masa molar de la molécula. Por lo tanto, COCl_2 es la fórmula molecular.

(b) El carbono tiene cuatro electrones de valencia, el oxígeno tiene seis y el cloro tiene siete, lo que da $4 + 6 + 2(7) = 24$ electrones para las estructuras de Lewis. Si representamos la estructura de Lewis sólo con enlaces sencillos, el átomo central de carbono no logra un octeto. Si utilizamos enlaces múltiples, tres estructuras cumplen la regla del octeto:

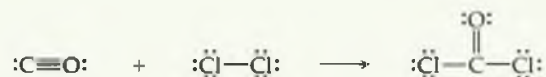


(c) Al calcular las cargas formales en cada átomo obtenemos



Se espera que la primera estructura sea la más importante, debido a que tiene las cargas formales más pequeñas en cada átomo. De hecho, por lo general la molécula se representa mediante esta estructura de Lewis.

(d) Al escribir la ecuación química en términos de las estructuras de Lewis de las moléculas, tenemos



Por lo tanto, la reacción involucra romper un enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ y un enlace $\text{Cl}-\text{Cl}$ y formar un enlace $\text{C}=\text{O}$ y dos enlaces $\text{C}-\text{Cl}$. Si utilizamos las entalpías de enlace de la tabla 8.4, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta H &= D(\text{C}=\text{O}) + D(\text{Cl}-\text{Cl}) - (D(\text{C}\equiv\text{O}) + 2D(\text{C}-\text{Cl})) \\ &= 1072 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ} - (799 \text{ kJ} + 2(328 \text{ kJ})) = -141 \text{ kJ} \end{aligned}$$

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 8.1 En este capítulo nos enfocamos en las interacciones que dan lugar a la formación de los **enlaces químicos**. Clasificamos estos enlaces en tres grupos generales; **enlaces iónicos**, los cuales son el resultado de las fuerzas electrostáticas que existen entre los iones de carga opuesta; los **enlaces covalentes**, que se originan cuando dos átomos comparten los electrones, y **enlaces metálicos**, que se originan cuando los metales comparten electrones de manera deslocalizada. La formación de enlaces involucra interacciones de los electrones más externos de los átomos, conocidos como electrones de valencia. Los electrones de valencia de un átomo se pueden representar mediante símbolos de electrón-punto, llamados **símbolos de Lewis**. Con frecuencia, las tendencias de los átomos para ganar, perder o compartir sus electrones de valencia siguen la **regla del octeto**, la cual puede considerarse como un intento por parte de los átomos por alcanzar una configuración electrónica de gas noble.

Sección 8.2 Los enlaces iónicos son resultado de la transferencia de electrones de un átomo a otro, lo que da lugar a la formación de una red tridimensional de partículas cargadas. La estabilidad de las sustancias iónicas resulta de las fuertes atracciones electrostáticas entre un ion y los iones circundantes de carga opuesta. La magnitud de estas interacciones se mide mediante la **energía de red**, que es la energía necesaria para separar una red iónica en iones gaseosos. La energía de red se incrementa al aumentar la carga en los iones y al disminuir la distancia entre los iones. El ciclo de **Born-Haber** es un ciclo termoquímico muy útil, en el que se utiliza la ley de Hess para calcular la energía de red como la suma de las varias etapas en la formación de un compuesto iónico.

Sección 8.3 Un enlace covalente se origina cuando dos átomos comparten electrones. Podemos representar la distribución de los electrones en las moléculas por medio de las **estructuras de Lewis**, las cuales indican cuántos electrones de valencia están involucrados en la formación de enlaces y cuántos permanecen como pares de electrones sin compartir. La regla del octeto ayuda a determinar cuántos enlaces se formarán entre dos átomos. Cuando dos átomos comparten un par de electrones, se produce un **enlace sencillo**; cuando comparten dos o tres pares de electrones se produce un **enlace doble** o un **enlace triple**, respectivamente. Los enlaces dobles y triples son ejemplos de enlaces múltiples entre los átomos. La **longitud de enlace** entre dos átomos enlazados es la distancia entre los dos núcleos. La longitud de enlace disminuye al aumentar el número de enlaces entre los átomos.

Sección 8.4 En los enlaces covalentes, los electrones pueden no necesariamente estar compartidos de manera equitativa entre dos átomos. La **polaridad de enlace** ayuda a describir que los electrones están compartidos de manera no equitativa en un enlace. En un **enlace covalente no polar** los electrones del enlace se comparten equitativamente entre los dos átomos; en un **enlace covalente polar** uno de los átomos ejerce una mayor atracción por los electrones que el otro.

La **electronegatividad** es una medida numérica de la capacidad de un átomo para competir con otros átomos por los electrones compartidos entre ellos. El flúor es el elemento más electronegativo, lo que significa que tiene la mayor

capacidad de atraer electrones de otros átomos. El intervalo de los valores de electronegatividad va de 0.7 para el Cs hasta 4.0 para el F. Por lo general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha al movernos a través de un periodo de la tabla periódica, y disminuye cuando descendemos en un grupo. Se puede utilizar la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados para determinar la polaridad de un enlace. Mientras más grande sea la diferencia en la electronegatividad más polar será el enlace.

Una **molécula polar** es aquella cuyos centros de carga positiva y negativa no coinciden. Por lo tanto, una molécula polar tiene un lado positivo y un lado negativo. Esta separación de cargas produce un **dipolo**, cuya magnitud está dada por el **momento dipolar**, el cual se mide en debyes (D). Los momentos dipolares aumentan al incrementarse la magnitud de las cargas que se separan y al aumentar la distancia de separación. Cualquier molécula diatómica X—Y en la que X y Y tienen diferentes electronegatividades es una molécula polar.

La mayoría de las interacciones de enlace se presentan entre los extremos de los enlaces covalentes y los iónicos. Aunque en general es cierto que el enlace entre un metal y un no metal es predominantemente iónico, son comunes las excepciones a esta regla cuando la diferencia en electronegatividad de los átomos es relativamente pequeña, o cuando el estado de oxidación de un metal se hace grande.

Secciones 8.5 y 8.6 Si sabemos qué átomos están conectados entre sí, podemos representar estructuras de Lewis para las moléculas y los iones mediante un sencillo procedimiento. Una vez que hacemos esto, podemos determinar la **carga formal** de cada átomo en una estructura de Lewis, la cual es la carga que el átomo tendría si todos los átomos tuvieran la misma electronegatividad. Las estructuras de Lewis más aceptables tendrán cargas formales pequeñas con cualquiera de las cargas formales negativas que residirán en los átomos más electronegativos.

En ocasiones, una sola estructura de Lewis es inadecuada para representar una molécula en particular (o ion). En dichas situaciones, describimos la molécula mediante el uso de dos o más **estructuras de resonancia** para la molécula. La molécula se visualiza como una combinación de estas estructuras de resonancia múltiples. Las estructuras de resonancia son importantes para describir los enlaces de las moléculas como el ozono, O_3 , y la molécula orgánica benceno, C_6H_6 .

Sección 8.7 La regla del octeto no se cumple en todos los casos. Hay excepciones cuando (a) una molécula tiene un número impar de electrones, (b) no es posible completar un octeto alrededor de un átomo sin forzar una distribución de electrones desfavorable o (c) un átomo grande está rodeado por un número suficientemente grande de átomos electronegativos pequeños que éste necesita más de un octeto de electrones alrededor de él. En este último caso suponemos que se utilizan los orbitales *d* vacíos del átomo grande para “expandir” la capa de valencia del átomo. Las capas de valencia expandidas se observan en los átomos a partir del tercer periodo de la tabla periódica, para los cuales están disponibles los orbitales *d* de baja energía.

Sección 8.8 La fuerza de un enlace covalente se mide mediante su **entalpía de enlace**, que es el cambio de entalpía molar al romperse un enlace en particular. Las entalpías de enlace promedio se pueden determinar para una gran variedad de enlaces covalentes. Las fuerzas de los enlaces covalentes aumentan de acuerdo con el número de pares de electrones compartidos entre dos átomos. Podemos utilizar las

entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía durante las reacciones químicas en las que los enlaces se rompen y se forman nuevos enlaces. La longitud de enlace promedio entre dos átomos disminuye al aumentar el número de enlaces entre los átomos, lo que es consistente con el hecho de que el enlace es más fuerte al aumentar el número de enlaces.

HABILIDADES CLAVE

- Escribir los símbolos de Lewis para átomos y iones.
- Comprender la energía de red y organizar los compuestos en orden de energía de red creciente de acuerdo con las cargas y los tamaños de los iones involucrados.
- Utilizar las configuraciones electrónicas de los átomos y la regla del octeto para escribir las estructuras de Lewis de las moléculas con el fin de determinar su distribución electrónica.
- Utilizar las diferencias de electronegatividad para identificar enlaces covalentes no polares, covalentes polares y iónicos.
- Calcular la separación de cargas en moléculas diatómicas según la medida experimental del momento dipolar y la distancia de enlace.
- Calcular las cargas formales a partir de las estructuras de Lewis y utilizarlas para identificar las estructuras de Lewis más favorables.
- Reconocer las moléculas en donde se necesitan estructuras de resonancia para describir los enlaces.
- Reconocer las excepciones a la regla del octeto y representar las estructuras de Lewis adecuadas, aun cuando no se cumpla la regla del octeto.
- Comprender la relación entre el tipo de enlace (sencillo, doble y triple), la fuerza de enlace (o entalpía) y longitud de enlace.
- Utilizar las entalpías de enlace para estimar los cambios de entalpía para las reacciones que involucran a los reactivos y a los productos en fase gaseosa.

ECUACIONES CLAVE

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [8.4]$$

$$\mu = Qr \quad [8.11]$$

$$\Delta H_{rxn} = \sum(\text{entalpías de enlace de enlaces que se rompen}) - \sum(\text{entalpías de enlaces de enlaces que se forman}) \quad [8.12]$$

Energía potencial de dos cargas que interactúan

Momento dipolar de dos cargas de igual magnitud pero de signo opuesto, separadas por una distancia r

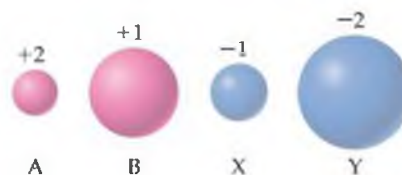
Cambio de entalpía como una función de las entalpías de enlace para reacciones que involucran a moléculas en fase gaseosa

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

8.1 Para cada uno de estos símbolos de Lewis, indique el grupo de la tabla periódica al que pertenece el elemento X:

(a) $\cdot\ddot{X}\cdot$ (b) $\cdot\dot{X}\cdot$ (c) $:\ddot{X}:$

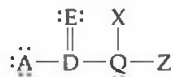
8.2 En la figura que aparece a la derecha hay cuatro iones, A, B, X y Y con sus radios iónicos relativos. Los iones que aparecen en rojo tienen cargas positivas: una carga 2+ para A y una carga 1+ para B. Los iones que aparecen en azul tienen carga negativa: 1- para X y 2- para Y. (a) ¿Cuáles combinaciones de estos iones producen compuestos iónicos donde exista una relación 1:1 entre los cationes y los aniones? (b) Entre estos compuestos, ¿qué combinación de iones da lugar a que el compuesto iónico tenga la mayor energía de red? (c) ¿Qué combinación de iones da lugar a que el compuesto iónico tenga la menor energía de red? [Sección 8.2]



8.3 El diagrama de orbitales que aparece a continuación muestra los electrones de valencia para un ion 2+ de un elemento. (a) ¿Cuál es el elemento? (b) ¿Cuál es la configuración electrónica de un átomo de este elemento? [Sección 8.2]



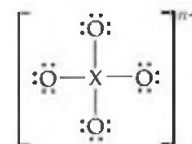
- 8.4 En la estructura de Lewis que aparece a continuación, A, D, E, Q, X y Z representan elementos de las primeras dos filas de la tabla periódica (H—Ne). Identifique los seis elementos de manera que las cargas formales de todos los átomos sea igual a cero. [Sección 8.3]



- 8.5 La estructura parcial de Lewis que aparece a continuación pertenece a una molécula de un hidrocarburo. En la estructura completa de Lewis, cada átomo de carbono cumple la regla del octeto, y no existen pares de electrones sin compartir en la molécula. Los enlaces carbono-carbono están marcados como 1, 2 y 3. (a) Determine en dónde se encuentran los átomos de hidrógeno en la molécula. (b) Clasifique los enlaces carbono-carbono en orden de longitud de enlace creciente. (c) Clasifique los enlaces carbono-carbono en orden de entalpía de enlace creciente. [Secciones 8.3 y 8.8]



- 8.6 Considere la estructura de Lewis para el oxianión poliatómico que aparece a continuación, en donde X es un elemento del tercer periodo (Na—Ar). Al cambiar la carga general, n , de 1− a 2− y a 3− obtenemos tres iones poliatómicos diferentes. Para cada uno de estos iones: (a) Identifique el átomo central, X. (b) Determine la carga formal del átomo central, X. (c) Dibuje la estructura de Lewis que hace que la carga formal en el átomo central sea igual a cero. (d) Si la estructura de Lewis que dibujó en el inciso (c) difiere de la estructura de Lewis que aparece a continuación, ¿cuál cree que sea la mejor (si pudiera elegir sólo una estructura de Lewis)? [Secciones 8.5, 8.6, 8.7]



EJERCICIOS

Símbolos de Lewis

- 8.7 (a) ¿Qué son los electrones de valencia? (b) ¿Cuántos electrones de valencia posee un átomo de nitrógeno? (c) Un átomo tiene la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. ¿Cuántos electrones de valencia tiene el átomo?
- 8.8 (a) ¿Cuál es la regla del octeto? (b) ¿Cuántos electrones debe ganar un átomo de azufre para alcanzar un octeto en su capa de valencia? (c) Si un átomo tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^3$. ¿Cuántos electrones debe ganar para alcanzar un octeto?
- 8.9 Escriba la configuración electrónica del fósforo. Identifique los electrones de valencia en esta configuración, y los electrones que no son de valencia. Desde el punto de vista de la reactividad química, ¿cuál es la diferencia importante entre ellos?

- 8.10 (a) Escriba la configuración electrónica del elemento titanio, Ti. ¿Cuántos electrones de valencia posee este átomo? (b) El hafnio, Hf, se encuentra también en el grupo 4B. Escriba la configuración electrónica del Hf. (c) Tanto el Ti como el Hf se comportan como si tuvieran el mismo número de electrones de valencia. ¿Cuáles subcapas de la configuración electrónica del Hf se comportan como orbitales de valencia? ¿Cuáles se comportan como orbitales internos?

- 8.11 Escriba el símbolo de Lewis para los átomos de cada uno de los siguientes elementos: (a) Al, (b) Br, (c) Ar, (d) Sr.
- 8.12 Escriba el símbolo de Lewis para cada uno de los siguientes átomos o iones: (a) Ca, (b) P, (c) Mg^{2+} , (d) S^{2-} .

Enlaces iónicos

- 8.13 Por medio de los símbolos de Lewis, represente la reacción entre los átomos de magnesio y de oxígeno para formar la sustancia iónica MgO.
- 8.14 Utilice los símbolos de Lewis para representar la reacción que ocurre entre los átomos de Ca y de F.
- 8.15 Prediga la fórmula química del compuesto iónico formado entre los siguientes pares de elementos: (a) Al y F, (b) K y S, (c) Y y O, (d) Mg y N.
- 8.16 ¿Qué compuesto iónico espera que se forme al combinar los siguientes pares de elementos: (a) bario y flúor, (b) cesio y cloro, (c) litio y nitrógeno, (d) aluminio y oxígeno?
- 8.17 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones, y determine cuáles tienen configuraciones electrónicas de gas noble: (a) Sr^{2+} , (b) Ti^{2+} , (c) Se^{2-} , (d) Ni^{2+} , (e) Br^- , (f) Mn^{3+} .
- 8.18 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones, y determine cuáles tienen configuraciones de gas noble: (a) Zn^{2+} , (b) Te^{2-} , (c) Sc^{3+} , (d) Rh^{3+} , (e) Ti^+ , (f) Bi^{3+} .

- 8.19 (a) Defina el término *energía de red*. (b) ¿Qué factores determinan la magnitud de la energía de red de un compuesto iónico?
- 8.20 El NaCl y el KF tienen la misma estructura cristalina. La única diferencia entre los dos es la distancia que separa a los cationes de los aniones. (a) Las energías de red del NaCl y del KF están dadas en la tabla 8.2. De acuerdo con las energías de red, ¿cuál distancia esperaría que fuera mayor la del Na—Cl o la del K—F? (b) Utilice los radios iónicos que aparecen en la figura 7.8 para estimar las distancias Na—Cl y K—F. ¿Concuerda esta estimación con la predicción que hizo mediante las energías de red?
- 8.21 Las sustancias iónicas KF, CaO y ScN son isoelectrónicas (tienen el mismo número de electrones). Consulte en la tabla 8.2 las energías de red para estas sustancias, y explique las tendencias que observa.
- 8.22 (a) ¿La energía de red de un sólido iónico aumenta o disminuye cuando (i) aumentan las cargas de los iones, (ii) aumentan los tamaños de los iones? (b) Mediante la tabla

periódica, clasifique las siguientes sustancias de acuerdo con sus energías de red esperadas, presentándolas de la energía de red más baja a la más alta: ScN, KBr, MgO, NaF. Compare su lista con los datos de la tabla 8.2.

- 8.23** Las energías de red del KBr y del CsCl son casi iguales (Tabla 8.2). ¿Qué puede concluir con respecto a esta observación?
- 8.24** Explique las siguientes tendencias de la energía de red: (a) $\text{CaF}_2 > \text{BaF}_2$; (b) $\text{NaCl} > \text{RbBr} > \text{CsBr}$; (c) $\text{BaO} > \text{KF}$.
- 8.25** Se necesita energía para eliminar dos electrones del Ca para formar Ca^{2+} , y se requiere agregar dos electrones al O para formar O^{2-} . Entonces, ¿por qué el CaO es estable con relación a los elementos libres?
- 8.26** Construya un ciclo de Born-Haber para la formación del compuesto NaCl_2 hipotético, en donde el ion sodio tiene una carga $2+$ (la segunda energía de ionización para el

sodio aparece en la tabla 7.2). (a) ¿Qué tan grande tendría que ser la energía de red para que la formación del NaCl_2 fuera exotérmica? (b) Si estimáramos la energía de red del NaCl_2 como aproximadamente igual a la de MgCl_2 (2326 kJ/mol en la tabla 8.2), ¿qué valor obtendría para la entalpía de formación estándar, ΔH_f° , del NaCl_2 ?

- 8.27** Utilice los datos del apéndice C, y las figuras 7.12 y 7.14 para calcular la energía de red del RbCl. ¿Este valor es mayor o menor que la energía de red del NaCl? Explique su respuesta.
- 8.28** (a) De acuerdo con las energías de red del MgCl_2 y el SrCl_2 dadas en la tabla 8.2, ¿cuál es el intervalo de valores que esperaría para la energía de red del CaCl_2 ? (b) Mediante los datos del apéndice C, las figuras 7.12 y 7.14, y el valor de la segunda energía de ionización para el Ca, 1145 kJ/mol, calcule la energía de red del CaCl_2 .

Enlaces covalentes, electronegatividad y polaridad de enlace

- 8.29** (a) ¿Qué significa el término *enlace covalente*? (b) Escriba tres ejemplos de enlace covalente. (c) Una sustancia XY, formada por elementos diferentes, hierve a -33°C . ¿Qué tan probable es que XY sea una sustancia covalente o una iónica? Explique su respuesta.
- 8.30** ¿Cuál de estos elementos es poco probable que forme enlaces covalentes: S, H, K, Ar, Si? Explique las opciones.
- 8.31** Mediante el uso de los símbolos y las estructuras de Lewis, represente la formación del SiCl_4 a partir de los átomos de Si y de Cl.
- 8.32** Utilice los símbolos y diagramas de Lewis para representar la formación del PF_3 a partir de los átomos de P y F.
- 8.33** (a) Construya una estructura de Lewis para el O_2 , en la cual cada átomo complete un octeto de electrones. (b) Explique por qué es necesario formar un enlace doble en la estructura de Lewis. (c) El enlace en el O_2 es más corto que el enlace $\text{O}-\text{O}$ en los compuestos que contienen un enlace sencillo $\text{O}-\text{O}$. Explique esta observación.
- 8.34** (a) Construya una estructura de Lewis para el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en la que cada átomo alcance un octeto de electrones. (b) ¿Espera que el enlace $\text{O}-\text{O}$ en el H_2O_2 sea más grande o más corto que el enlace $\text{O}-\text{O}$ en el O_2 ?
- 8.35** (a) ¿Cuál es el significado del término electronegatividad? (b) En la escala de Pauling, ¿cuál es el intervalo de valores de electronegatividad para los elementos? (c) ¿Qué elemento tiene la mayor electronegatividad? (d) ¿Qué elemento tiene la menor electronegatividad?
- 8.36** (a) ¿Cuál es la tendencia en la electronegatividad cuando nos movemos de izquierda a derecha en un periodo de la tabla periódica? (b) ¿Cómo varían, en general, los valores de la electronegatividad cuando descendemos un grupo en la tabla periódica? (c) ¿Cómo se relacionan las tendencias periódicas de la electronegatividad con las tendencias de la energía de ionización y de la afinidad electrónica?
- 8.37** Utilizando sólo la tabla periódica como guía, seleccione el átomo más electronegativo en cada uno de los siguientes conjuntos: (a) Se, Rb, O, In; (b) Al, Ca, C, Si; (c) Ge, As, P, Sn; (d) Li, Rb, Be, Sr.
- 8.38** Consultando sólo la tabla periódica, seleccione (a) el elemento más electronegativo del grupo 6A; (b) el elemento

menos electronegativo en el grupo Al, Si, P; (c) el elemento más electronegativo en el grupo Ga, P, Cl, Na; (d) el elemento en el grupo K, C, Zn, F, que tiene más probabilidad de formar un compuesto iónico con el Ba.

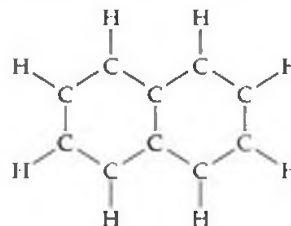
- 8.39** ¿Cuál de los siguientes enlaces es polar: (a) $\text{B}-\text{F}$, (b) $\text{Cl}-\text{Cl}$, (c) $\text{Se}-\text{O}$, (d) $\text{H}-\text{I}$? ¿Cuál es el elemento más electronegativo en cada enlace polar?
- 8.40** Clasifique los enlaces de cada uno de los siguientes conjuntos en orden de polaridad creciente: (a) $\text{C}-\text{F}$, $\text{O}-\text{F}$, $\text{Be}-\text{F}$; (b) $\text{O}-\text{Cl}$, $\text{S}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{P}$; (c) $\text{C}-\text{S}$, $\text{B}-\text{F}$, $\text{N}-\text{O}$.
- 8.41** El momento dipolar y la distancia de enlace medidos para la molécula OH en fase gaseosa y altamente reactiva son 1.78 D y 0.98 Å, respectivamente. (a) Dados los valores anteriores, calcule las cargas efectivas en los átomos de H y O de la molécula OH en unidades de carga electrónica e . (b) ¿Es este enlace más o menos polar que el enlace $\text{H}-\text{Cl}$ en la molécula de HCl? (c) ¿Es lo que hubiera esperado de acuerdo con sus electronegatividades?
- 8.42** La molécula de monobromuro de yodo, IBr, tiene una longitud de enlace de 2.49 Å y un momento dipolar de 1.21 D. (a) ¿Cuál átomo de la molécula se espera que tenga una carga negativa? Explique su respuesta. (b) Calcule las cargas efectivas de los átomos de I y Br en el IBr, en unidades de carga electrónica e .
- 8.43** En los siguientes pares de compuestos binarios determine cuál de ellos es una sustancia molecular y cuál es una sustancia iónica. Utilice la convención de nomenclatura apropiada (para sustancias iónicas o moleculares) para asignarle nombre a cada compuesto: (a) SiF_4 y LaF_3 , (b) FeCl_2 y ReCl_6 , (c) PbCl_4 y RbCl .
- 8.44** En los siguientes pares de compuestos binarios determine cuál es una sustancia molecular y cuál es una sustancia iónica. Utilice la convención de nomenclatura apropiada (para sustancias iónicas o moleculares) para asignarle nombre a cada compuesto: (a) TiCl_4 y CaF_2 , (b) ClF_3 y VF_3 , (c) SbCl_5 y AlF_3 .

Estructuras de Lewis: estructuras de resonancia

- 8.45** Represente las estructuras de Lewis para las sustancias siguientes: (a) SiH_4 , (b) CO , (c) SF_2 , (d) H_2SO_4 (el H está enlazado con el O), (e) ClO_2^- , (f) NH_2OH .
- 8.46** Escriba las estructuras de Lewis para las sustancias siguientes: (a) H_2CO (los dos átomos de H están enlazados al C), (b) H_2O_2 , (c) C_2F_6 (contiene un enlace $\text{C}-\text{C}$), (d) AsO_3^{3-} , (e) H_2SO_3 (el H está enlazado con el O), (f) C_2H_2 .
- 8.47** (a) Cuando hablamos acerca de los átomos de una estructura de Lewis, ¿qué significa el término carga formal? (b) ¿La carga formal de un átomo representa su carga real? Explique su respuesta. (c) ¿Cómo difiere la carga formal de un átomo en la estructura de Lewis del número de oxidación del átomo?
- 8.48** (a) Escriba la estructura de Lewis para la molécula de trifluoruro de fósforo, PF_3 . ¿Se cumple la regla del octeto para todos los átomos de su estructura? (b) Determine los números de oxidación para los átomos P y F. (c) Determine las cargas formales para los átomos P y F. (d) ¿El número de oxidación para el átomo P es igual a su carga formal? Explique por qué sí o por qué no.
- 8.49** Escriba las estructuras de Lewis que cumplen la regla del octeto para cada uno de los siguientes, y asigne los números de oxidación y cargas formales a cada átomo: (a) NO^+ , (b) POCl_3 (el P está enlazado a los tres átomos de Cl y al de O), (c) ClO_4^- , (d) HClO_3 (el H está enlazado con el O).
- 8.50** Para cada una de las siguientes moléculas o iones de azufre y de oxígeno, escriba una estructura sencilla de Lewis que cumpla la regla del octeto, y calcule los números de oxidación y cargas formales de todos los átomos (a) SO_2 , (b) SO_3 , (c) SO_3^{2-} . (d) Clasifique estas moléculas/iones en orden de distancia de enlace $\text{S}-\text{O}$ creciente.
- 8.51** (a) Escriba una o más estructuras de Lewis apropiadas para el ion nitrito, NO_2^- . (b) ¿Con cuál alótropo del oxígeno es isoelectrónico? (c) ¿Qué podría predecir de las

longitudes de los enlaces NO_2^- con respecto a los enlaces sencillos $\text{N}-\text{O}$?

- 8.52** Considere el catión nitrilo, NO_2^+ . (a) Escriba una o más estructuras de Lewis apropiadas para este ion. (b) ¿Son necesarias la estructuras de resonancia para describir la estructura? (c) ¿Con cuál molécula común es isoelectrónico?
- 8.53** Prediga el orden de las longitudes de enlace $\text{C}-\text{O}$ en CO , CO_2 , CO_3^{2-} .
- 8.54** Basándose en las estructuras de Lewis, prediga el orden de las longitudes de enlace $\text{N}-\text{O}$ en NO^+ , NO_2^- y NO_3^- .
- 8.55** (a) Utilice el concepto de resonancia para explicar por qué los seis enlaces $\text{C}-\text{C}$ del benceno tienen la misma longitud. (b) ¿Son más cortas las longitudes de enlace $\text{C}-\text{C}$ en el benceno que las longitudes de enlaces sencillos $\text{C}-\text{C}$. ¿Son más cortas que las longitudes de enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$?
- 8.56** Las bolas de naftalina están hechas de naftaleno, C_{10}H_8 , una molécula que consiste de dos anillos con seis miembros de carbono fusionados a lo largo de una arista, como aparece en esta estructura de Lewis incompleta:



- (a) Escriba dos estructuras de Lewis completas para el naftaleno. (b) Las longitudes de enlace $\text{C}-\text{C}$ observadas en la molécula son intermedias entre los enlaces sencillos $\text{C}-\text{C}$ y dobles $\text{C}=\text{C}$. Explique por qué. (c) Represente la resonancia del naftaleno de forma análoga a la que se utiliza para representar al benceno.

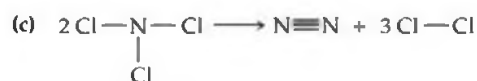
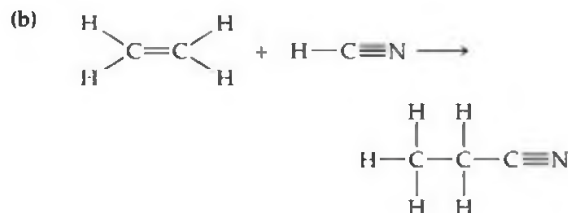
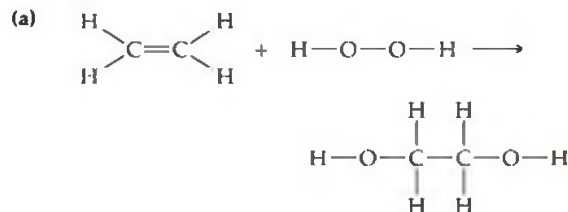
Excepciones a la regla del octeto

- 8.57** (a) Enuncie la regla del octeto. (b) ¿La regla del octeto se aplica tanto para los compuestos iónicos como para los covalentes? Explique su respuesta por medio de ejemplos apropiados.
- 8.58** Considerando a los no metales, ¿cuál es la relación entre el número de grupo de un elemento (por ejemplo, el carbono pertenece al grupo 4A; vea la tabla periódica en el interior de la portada del libro) y el número de los enlaces covalentes sencillos que requiere el elemento para formar y cumplir con la regla del octeto?
- 8.59** ¿Cuál es la excepción más común a la regla del octeto? Escriba dos ejemplos.
- 8.60** Por lo general, los elementos del tercer periodo y posteriores de la tabla periódica, no cumplen la regla del octeto. ¿Cuáles son los factores que se citan normalmente para explicar este hecho?
- 8.61** Dibuje las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes iones o moléculas. Identifique aquellas que no cumplen la regla del octeto, y explique por qué no lo hacen. (a) SO_3^{2-} , (b) AlH_3 , (c) N_3^- , (d) CH_2Cl_2 , (e) SbF_5 .

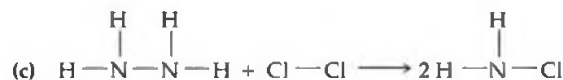
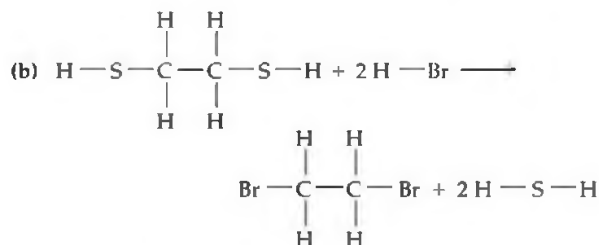
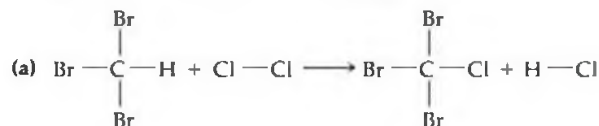
- 8.62** Dibuje las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes iones o moléculas. ¿Cuáles no cumplen la regla del octeto? (a) NH_4^+ , (b) SCN^- , (c) PCl_3 , (d) TeF_4 , (e) XeF_2 .
- 8.63** En la fase de vapor, el BeCl_2 existe como una molécula discreta. (a) Dibuje la estructura de Lewis para esta molécula, mediante sólo enlaces sencillos. ¿Esta estructura de Lewis cumple la regla del octeto? (b) ¿Qué otras formas de resonancia son posibles para cumplir la regla del octeto? (c) Mediante cargas formales, seleccione la forma de resonancia de entre todas las estructuras de Lewis que describa al BeCl_2 de manera más importante.
- 8.64** (a) Describa la molécula de dióxido de cloro, ClO_2 , mediante tres estructuras de resonancia posibles. (b) ¿Alguna de estas estructuras de resonancia cumple la regla del octeto para cada átomo en la molécula? ¿Por qué sí o por qué no? (c) Mediante cargas formales, seleccione la o las estructuras de resonancia que sean más importantes.

Entalpías de enlace

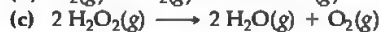
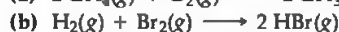
8.65 Utilizando las entalpías de enlace que aparecen en la tabla 8.4, estime el ΔH para cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa:



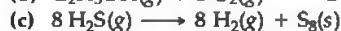
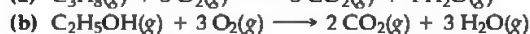
8.66 Utilizando las entalpías de enlace (Tabla 8.4), estime el ΔH en las siguientes reacciones en fase gaseosa:



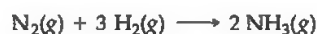
8.67 Utilizando las entalpías de enlace (Tabla 8.4), estime el ΔH en cada una de las siguientes reacciones:



[8.68] Utilice las entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar el cambio de entalpía en cada una de las siguientes reacciones:



8.69 El amoníaco se produce de manera directa a partir del nitrógeno y del hidrógeno mediante el proceso Haber. La reacción química es:



(a) Utilice las entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar el cambio de entalpía para la reacción, e indique si la reacción es exotérmica o endotérmica. (b) Compare el cambio de entalpía que calculó en el inciso (a) con el cambio de entalpía verdadero que se obtuvo mediante el uso de valores de ΔH_f° .

8.70 (a) Utilice las entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía para la reacción del hidrógeno con eteno:

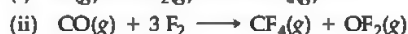
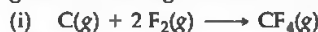


(b) Calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción mediante los calores de formación. ¿Por qué difiere este valor del calculado en el inciso (a)?

8.71 Dadas las siguientes energías de disociación de enlace, calcule la entalpía de enlace promedio para el enlace Ti—Cl.

	ΔH (kJ/mol)
$\text{TiCl}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	335
$\text{TiCl}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}_2(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	423
$\text{TiCl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	444
$\text{TiCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{Ti}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	519

[8.72] (a) Mediante el uso de entalpías de enlace promedio, prediga cuál de las siguientes reacciones será la más exotérmica:



(b) Explique la tendencia que existe, si la hay, entre que tan exotérmica es una reacción y el grado en que el átomo de carbono está enlazado al oxígeno.

EJERCICIOS ADICIONALES

8.73 ¿Cuántos elementos de la tabla periódica se representan con un símbolo de Lewis mediante un solo punto? ¿Están todos estos elementos en el mismo grupo? Explique su respuesta.

8.74 (a) Explique las siguientes tendencias de la energía de red: BeH_2 , 3205 kJ/mol; MgH_2 , 2791 kJ/mol; CaH_2 , 2410 kJ/mol; SrH_2 , 2250 kJ/mol; BaH_2 , 2121 kJ/mol. (b) La energía de red para el ZnH_2 es 2870 kJ/mol. De acuerdo con los datos dados del inciso (a), ¿qué radio de un elemento del grupo 2A se espera que sea más cercano al radio del ion Zn^{2+} ?

8.75 Basándose en los datos de la tabla 8.2, estime (con un error de 30 kJ/mol) la energía de red de cada una de las sustancias iónicas siguientes: (a) LiBr , (b) CsBr , (c) CaCl_2 .

8.76 ¿Esperaría que el AlN tuviera una energía de red mayor o menor que la del ScN ? Explique su respuesta.

[8.77] A partir de los radios atómicos que aparecen en la figura 7.8, calcule la energía potencial de los pares de iones Ca^{2+} y O^{2-} que apenas se están tocando (la magnitud de la carga electrónica se da en el interior de la contraportada). Calcule la energía de un mol de dichos pares. ¿Cómo se compara

este valor con la energía de red del CaO (Tabla 8.2)? Explique la diferencia.

- [8.78] A partir de la ecuación 8.4 y de los radios iónicos que aparecen en la figura 7.8, calcule la energía potencial de los siguientes pares de iones. Asuma que los iones están separados por una distancia igual a la suma de sus radios iónicos: (a) Na^+ , Br^- ; (b) Rb^+ , Br^- ; (c) Sr^{2+} , S^{2-} .
- 8.79 (a) ¿En qué difiere una molécula polar de una no polar? (b) Los átomos X y Y tienen electronegatividades diferentes. ¿Es necesario que la molécula diatómica X—Y sea polar? Explique su respuesta. (c) ¿Cuáles son los factores que afectan el tamaño del momento dipolar de una molécula diatómica?
- 8.80 ¿Cuál de las siguientes moléculas o iones contienen enlaces polares: (a) P_4 , (b) H_2S , (c) NO_2^- , (d) S_2^{2-} ?
- 8.81 Para abordar temas ambientales y de energía, existe un gran interés en los vehículos que funcionen con hidrógeno en lugar de gasolina. Uno de los aspectos más atractivos de la “economía del hidrógeno” es el hecho de que, en principio, la única emisión sería agua. Sin embargo, se deben vencer dos grandes obstáculos antes de que esta visión se pueda hacer realidad. Primero, se debe encontrar un método económico para producir hidrógeno. Segundo, se debe encontrar una manera segura, ligera y compacta de almacenar el hidrógeno. Los hidruros de metales ligeros son atractivos para el almacenamiento de hidrógeno debido a que pueden almacenar un gran porcentaje de hidrógeno en un volumen pequeño. Uno de los hidruros más atractivos es el NaAlH_4 , el cual puede liberar 5.6% de su masa como H_2 mediante la descomposición de NaH(s) , Al(s) y $\text{H}_2\text{(g)}$. El NaAlH_4 posee tanto enlaces covalentes, los cuales mantienen juntos a los aniones poliatómicos, como enlaces iónicos. (a) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición del NaAlH_4 . (b) ¿Qué elemento en el NaAlH_4 es el más electronegativo? ¿Cuál es el menos electronegativo? (c) De acuerdo con las diferencias de electronegatividad, ¿cuál cree que sea la identidad del anión poliatómico? Dibuje la estructura de Lewis para este ion.
- 8.82 Para el siguiente conjunto de elementos no metálicos, O, P, Te, I, B. (a) ¿Cuáles dos elementos formarían el enlace sencillo más polar? (b) ¿Cuáles dos elementos formarían el enlace sencillo más largo? (c) ¿Cuáles dos elementos formarían con más probabilidad un compuesto cuya fórmula sea XY_2 ? (d) ¿Cuáles combinaciones de elementos formarían con más probabilidad un compuesto cuya fórmula empírica sea X_2Y_3 ? En cada caso explique su respuesta.
- 8.83 A usted y a un compañero se les pide que lleven a cabo un experimento de laboratorio llamado “Óxidos de Rutenio” que está programado para realizarse en dos sesiones de laboratorio. La primera, la cual debe completar su compañero, está dedicada a llevar a cabo un análisis de composición. En la segunda, usted debe determinar los puntos de fusión. En el laboratorio usted encuentra dos frascos sin etiquetar, uno que contiene una sustancia amarilla blanda y otro que contiene un polvo negro. También encuentra las notas siguientes en el cuaderno de su compañero, *Compuesto 1*: 76.0% Ru y 24.0% O (en masa), *Compuesto 2*: 61.2% Ru y 38.8% O (en masa). (a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto 1? (b) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto 2? (c) Al determinar los puntos de fusión de estos dos compuestos, encuentra que el compuesto amarillo funde a 25 °C, mientras que el polvo negro no funde a la temperatura máxima de sus aparatos, 1200 °C. ¿Cuál es la identidad del compuesto amarillo? ¿Cuál es la identidad del polvo negro? Asegúrese de utilizar la convención de nomenclatura apropiada dependiendo de si el compuesto se describe mejor como compuesto molecular o como compuesto iónico.
- 8.84 A usted y a un compañero se les pide que realicen un experimento de laboratorio llamado “Fluoruros de los metales del grupo 6B” que está programado para llevarse a cabo en dos sesiones de laboratorio. La primera, la cual debe realizar su compañero, está dedicada a llevar a cabo un análisis de composición. En la segunda, usted debe determinar los puntos de fusión. En el laboratorio usted encuentra dos frascos sin etiquetar, uno que contiene un líquido incoloro y otro que contiene un polvo verde. También encuentra las notas siguientes en el cuaderno de su compañero, *Compuesto 1*: 47.7% Cr y 52.3% F (en masa), *Compuesto 2*: 45.7% Mo y 54.3% F (en masa). (a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto 1? (b) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto 2? (c) Para determinar los puntos de fusión de estos dos compuestos encontró que el líquido incoloro se solidifica a 18 °C, mientras que el polvo verde no funde a la temperatura máxima de sus aparatos, 1200 °C. ¿Cuál es la identidad del líquido incoloro? ¿Cuál es la identidad del polvo verde? Asegúrese de utilizar la convención de nomenclatura apropiada dependiendo de si el compuesto se describe mejor como compuesto molecular o como compuesto iónico.
- [8.85] (a) La triacina, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$, es como el benceno, excepto que en la triacina todo grupo diferente al C—H es remplazado por un átomo de nitrógeno. Dibuje la(s) estructura(s) de Lewis para la molécula de triacina. (b) Estime las distancias de enlace carbono-nitrógeno del anillo.
- [8.86] Utilizando las electronegatividades del Br y Cl, estime las cargas parciales de los átomos en la molécula Br—Cl. Por medio de estas cargas parciales y los radios atómicos dados en la figura 7.7, estime el momento dipolar de la molécula. El momento dipolar medido es igual a 0.57 D.
- 8.87 Aunque el I_3^- es conocido, el F_3^- no lo es. Mediante las estructuras de Lewis explique por qué no se forma el F_3^- .
- 8.88 Calcule la carga formal del átomo indicado en cada una de las siguientes moléculas o iones: (a) el átomo central de oxígeno en O_3 , (b) fósforo en PF_6^- , (c) nitrógeno en NO_2 , (d) yodo en ICl_3 , (e) cloro en HClO_4 (el hidrógeno está enlazado con el O).
- 8.89 (a) Determine la carga formal del átomo de cloro para el ion hipoclorito, ClO^- , y el ion perclorato, ClO_4^- , mediante el uso de estructuras de resonancia en donde el átomo de Cl forma un octeto. (b) ¿Cuáles son los números de oxidación del cloro en ClO^- y en ClO_4^- ? (c) ¿Es poco común que la carga formal y el estado de oxidación sean diferentes? Explique su respuesta. (d) El perclorato es un agente oxidante mucho más fuerte que el hipoclorito. ¿Habría alguna relación entre el poder oxidante del oxianión y del estado de oxidación o la carga formal del cloro?
- 8.90 Es posible dibujar las tres siguientes estructuras de Lewis para el N_2O :
- $$\text{:N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}: \longleftrightarrow \ddot{\text{N}}-\text{N}\equiv\text{O}: \longleftrightarrow \ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}:$$
- (a) Mediante las cargas formales, ¿cuál de estas tres formas de resonancia podría ser la más importante? (b) La longitud de enlace N—N en el N_2O es igual a 1.12 Å, un poco más largo que un enlace típico $\text{N}\equiv\text{N}$; y la longitud de enlace N—O es 1.19 Å, un poco más corto que un enlace típico $\text{N}=\text{O}$ (vea la tabla 8.5). Racionalice estas observaciones en términos de las estructuras de resonancia mostradas previamente y de su conclusión en el inciso (a).

- 8.91** Una reacción primordial para la conversión de gas natural a otros hidrocarburos importantes es la conversión de metano a etano.

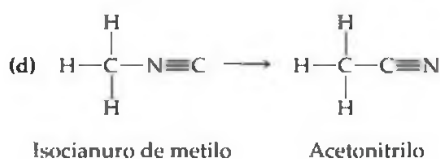
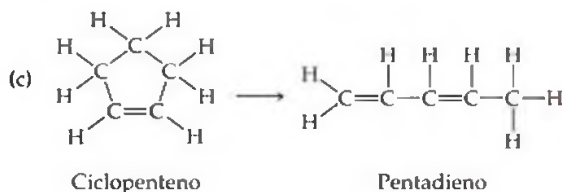
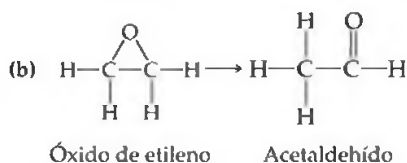
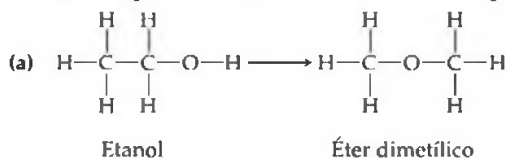


En la práctica, esta reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno, el cual convierte el hidrógeno producido en agua.



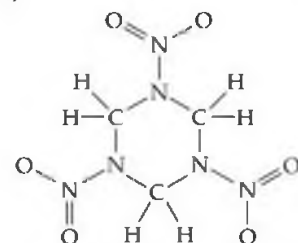
Utilice las entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar el ΔH de estas dos reacciones. ¿Por qué la conversión de metano a etano es más favorable si se utiliza oxígeno?

- 8.92** Dos compuestos son isómeros si tienen la misma fórmula química pero diferente arreglo de átomos. Utilice las entalpías de enlace (Tabla 8.4) para estimar el ΔH de cada una de las siguientes reacciones de isomerización en fase gaseosa, e indique cuál isómero tiene la menor entalpía.



- [8.93]** Con referencia al recuadro “La química en acción” acerca de explosivos, (a) utilice las entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía para la explosión de 1.00 g de nitroglicerina. (b) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición del TNT. Asuma que, en la explosión, el TNT se descompone en $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{C}(\text{s})$.

- [8.94]** El explosivo “plástico” C-4, utilizado con frecuencia en películas de acción, contiene la molécula *ciclotrimetilentrinitramina*, también conocida como RDX (por Royal Demolition eXplosive):



Ciclotrimetilentrinitramina (RDX)

(a) Complete la estructura de Lewis de la molécula agregando un par de electrones no compartidos en donde sea necesario. (b) La estructura de Lewis que dibujó en el inciso (a) ¿tiene alguna estructura de resonancia? Si es así, ¿cuántas tiene? (c) La molécula provoca una explosión por la descomposición en $\text{CO}(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de descomposición. (d) Con referencia a la tabla 8.4, ¿cuál es el tipo de enlace más débil en la molécula? (e) Utilice las entalpías de enlace promedio para estimar el cambio de entalpía al descomponerse 5.0 g de RDX.

- 8.95** Las longitudes de enlace de los enlaces sencillos, dobles y triples, carbono-carbono, carbono-nitrógeno, carbono-oxígeno y nitrógeno-nitrógeno aparecen en la tabla 8.5. Grafique la entalpía de enlace (Tabla 8.4) en función de la longitud de enlace de estos enlaces. ¿Qué puede concluir con respecto a la relación entre la longitud de enlace y la entalpía de enlace? ¿Qué puede concluir con respecto a las fuerzas relativas de los enlaces C—C, C—N, C—O y N—N?

- 8.96** Utilice los datos de la tabla 8.5 y los siguientes datos: la distancia de S—S en S_8 = 2.05 Å; la distancia de S—O en SO_2 = 1.43 Å, para responder a las siguientes preguntas: (a) Prediga la longitud de enlace en un enlace sencillo S—N. (b) Prediga la longitud de enlace en un enlace sencillo S—O. (c) ¿Por qué la longitud de enlace S—O en SO_2 es considerablemente más corta que la del valor que predijo para el enlace sencillo S—O? (d) Cuando el azufre elemental, S_8 , se oxida cuidadosamente, se forma un compuesto S_8O , ¿en cuál de los átomos de azufre del anillo S_8 se enlaza el átomo de oxígeno. La longitud del enlace S—O en este compuesto es de 1.48 Å. Considerando esta información, escriba las estructuras de Lewis que pueden explicar la longitud de enlace S—O observada. ¿El azufre enlazado con el oxígeno en este compuesto cumple la regla del octeto?

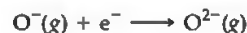
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 8.97** El ion Ti^{2+} es isoelectrónico con el átomo de Ca. (a) ¿Existen diferencias en la configuraciones electrónicas del Ti^{2+} y del Ca? (b) Con referencia a la figura 6.25, comente los cambios en el orden de las subcapas 4s y 3d en el Ca y el Ti^{2+} . (c) ¿Tendrán el Ca y el Ti^{2+} el mismo número de electrones desapareados? Explique su respuesta.
- [8.98]** (a) Escriba las ecuaciones químicas utilizadas para calcular la energía de red del $\text{SrCl}_2(\text{s})$ mediante el ciclo de Born-Haber. (b) La segunda energía de ionización del Sr(g) es 1064 kJ/mol. Utilice este hecho junto con los datos del apéndice C, figura 7.12, figura 7.14 y la tabla 8.2 para calcular el ΔH_f° del $\text{SrCl}_2(\text{s})$.

- [8.99]** La afinidad electrónica del oxígeno es -141 kJ/mol, que corresponde a la reacción



La energía de red del $\text{K}_2\text{O}(\text{s})$ es de 2238 kJ/mol. Utilice estos datos junto con los datos del apéndice C y la figura 7.12 para calcular la “segunda afinidad electrónica” del oxígeno, la cual corresponde a la reacción



- 8.100** La reacción del elemento indio, In, con azufre origina tres compuestos binarios, los cuales asumimos que son exclusivamente iónicos. Los tres compuestos tienen las siguientes propiedades:

Compuesto	% en masa de In	Punto de fusión (°C)
A	87.7	653
B	78.2	692
C	70.5	1050

- (a) Determine las fórmulas empíricas de los compuestos A, B y C. (b) Proporcione el estado de oxidación del In en cada uno de los tres compuestos. (c) Escriba la configuración electrónica del ion In en cada compuesto. ¿Corresponde alguna de estas configuraciones electrónicas a la configuración de un gas noble? (d) ¿En qué compuesto se espera que el radio iónico del In sea el más pequeño? Explique su respuesta. (e) Con frecuencia, el punto de fusión de los compuestos iónicos se relaciona con la energía de red. Explique las tendencias de los puntos de fusión para los compuestos A, B y C en estos términos.
- [8.101]** Una escala de electronegatividad está basada en el concepto de que la electronegatividad de cualquier átomo es proporcional a la energía de ionización del átomo menos su afinidad electrónica: electronegatividad = $k(IE - EA)$, donde k es una constante de proporcionalidad. (a) ¿Cómo explica esta definición que la electronegatividad de F es mayor que la del Cl, aun cuando el Cl tiene una afinidad electrónica mayor? (b) ¿Por qué tanto la energía de ionización como la afinidad electrónica son relevantes para el concepto de electronegatividad? (c) Mediante los datos del capítulo 7, determine el valor de k que derivaría en una electronegatividad de 4.0 para el F, con esta definición. (d) Utilice el resultado del inciso (c) para determinar las electronegatividades del Cl y del O con el uso de esta escala. ¿Siguen estos valores la tendencia que aparece en la figura 8.6?
- 8.102** El compuesto hidrato de cloral, conocido en las historias de detectives como gotas para dormir, está compuesto por 14.52% de C, 1.83% de H, 64.30% de Cl y 19.35% de O en masa, y tiene una masa molar de 165.4 g/mol. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? (b) ¿Cuál es la fórmula molecular de esta sustancia? (c) Dibuje la estructura de Lewis de la molécula asumiendo que los átomos de Cl se enlazan a un solo átomo de C y que existe un enlace C—C y dos C—O enlaces en el compuesto.
- 8.103** La azida de bario es 62.04% Ba y 37.96% N. Cada ion azida tiene una carga neta de 1-. (a) Determine la fórmula química del ion azida. (b) Escriba tres estructuras de resonancia para el ion azida. (c) ¿Cuál es la estructura más importante? (d) Prediga las longitudes de enlace en el ion.
- 8.104** Tanto el acetileno (C_2H_2) como el nitrógeno (N_2) contienen un enlace triple, pero difieren de manera importante en sus propiedades químicas. (a) Escriba las estructuras de Lewis para las dos sustancias. (b) Consulte el apéndice C, y busque las entalpías de formación del acetileno y el nitrógeno y compare sus reactividades. (c) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación completa del N_2 para formar $N_2O_5(g)$ y la del acetileno para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. (d) Calcule la entalpía de oxidación por mol del N_2 y el C_2H_2 (la entalpía de formación del $N_2O_5(g)$ es de 11.30 kJ/mol). ¿Cómo se relacionan estos valores comparativos, con su respuesta del inciso (b)? Tanto el N_2 como el C_2H_2 poseen enlaces triples con entalpías de enlace muy elevadas (Tabla 8.4). ¿Qué aspecto de los enlaces químicos

en estas moléculas o en los productos de la oxidación parecen tener relevancia para explicar la diferencia en las reactividades químicas?

- [8.105]** Bajo condiciones especiales, el azufre reacciona con amoníaco anhidrido líquido para formar un compuesto binario de azufre y nitrógeno. El compuesto consiste en 69.6% S y 30.4% N. Las medidas de su masa molecular dan un valor de 184.3 g mol⁻¹. Ocasionamente, el compuesto estalla al ser golpeado o al calentarse demasiado rápido. Los átomos de azufre y de nitrógeno de la molécula se unen en un anillo. Todos los enlaces en el anillo son de la misma longitud. (a) Calcule las fórmulas empírica y molecular de la sustancia. (b) Escriba la estructura de Lewis para la molécula, de acuerdo con la información que se le dio. (Sugerencia: debe encontrar sólo un número pequeño de estructuras dominantes de Lewis). (c) Prediga la distancia de enlace entre los átomos del anillo. (Nota: la distancia de S—S en el anillo S_8 es de 2.05 Å). (d) La entalpía de formación del compuesto se estima en 480 kJ mol⁻¹. El ΔH_f° del S(g) es de 222.8 kJ mol⁻¹. Estime la entalpía de enlace promedio del compuesto.

- [8.106]** Una forma común del fósforo elemental es la molécula tetraédrica P_4 , en donde los cuatro átomos de fósforo son equivalentes:

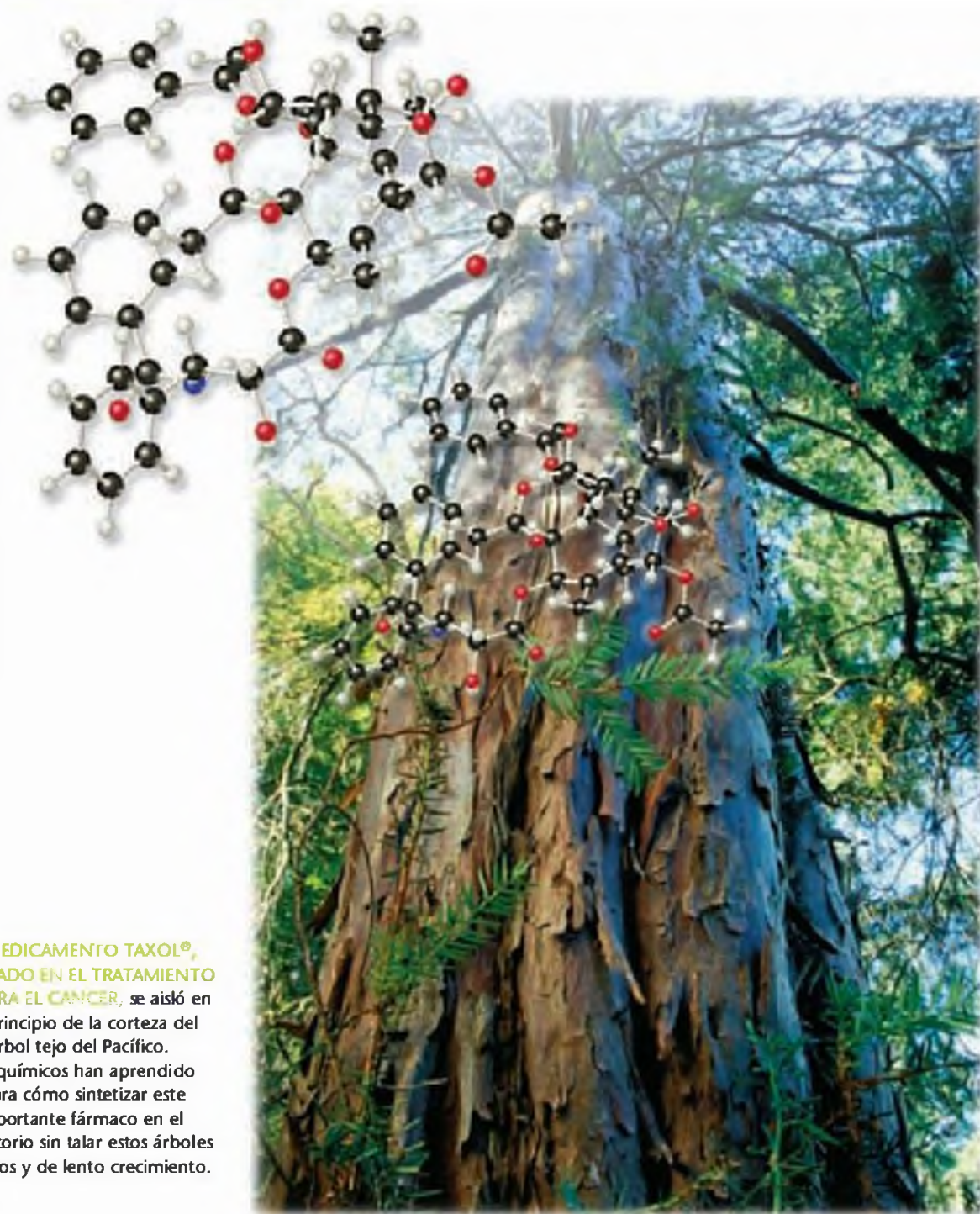


A temperatura ambiente el fósforo es un sólido. (a) ¿Cree que existen pares de electrones no compartidos en la molécula P_4 ? (b) ¿Cuántos enlaces P—P existen en la molécula? (c) ¿Podría dibujar una estructura de Lewis para una molécula P_4 lineal que cumpla la regla del octeto? (d) Mediante el uso de cargas formales, ¿qué puede decir respecto a la estabilidad de la molécula lineal y de la molécula tetraédrica?

- [8.107]** Considere el benceno (C_6H_6) en fase gaseosa. (a) Escriba la reacción para romper todos los enlaces en el $C_6H_6(g)$, y utilice los datos en el apéndice C para determinar el cambio de entalpía para esta reacción. (b) Escriba una reacción que corresponda a la ruptura de todos los enlaces carbono-carbono en el $C_6H_6(g)$. (c) Mediante la combinación de sus respuestas en los incisos (a) y (b) y el uso de la entalpía de enlace promedio para el enlace C—H de la tabla 8.4, calcule la entalpía de enlace promedio para los enlaces carbono-carbono en el $C_6H_6(g)$. (d) Comente su respuesta del inciso (c) comparada con los valores para los enlaces sencillos C—C y los enlaces dobles C=C de la tabla 8.4.

- 8.108** Por lo general, las entalpías de enlace promedio se definen para moléculas en fase gaseosa. Muchas sustancias en su estado estándar son líquidas. ∞ (Sección 5.7) Mediante los datos termoquímicos apropiados del apéndice C, calcule las entalpías de enlace promedio en el estado líquido para los siguientes enlaces, y compare estos valores con los valores en fase gaseosa dados en la tabla 8.4: (a) Br—Br del $Br_2(l)$; (b) C—Cl del $CCl_4(l)$; (c) O—O del $H_2O_2(l)$ (asuma que la entalpía de enlace O—H es la misma que en fase gaseosa). (d) ¿Qué puede concluir respecto al proceso de ruptura de enlaces en el líquido, comparado con la fase gaseosa? Explique la diferencia en los valores del ΔH entre las dos fases.

GEOMETRÍA MOLECULAR Y TEORÍAS DE ENLACE



EL MEDICAMENTO TAXOL®,
UTILIZADO EN EL TRATAMIENTO
CONTRA EL CÁNCER, se aisló en
un principio de la corteza del
árbol tejo del Pacífico.

Los químicos han aprendido
ahora cómo sintetizar este
importante fármaco en el
laboratorio sin talar estos árboles
tan raros y de lento crecimiento.

A CONTINUACIÓN...

9.1 Formas moleculares

Comenzaremos con una explicación sobre cómo describir las *geometrías moleculares* y analizaremos algunas geometrías comunes que presentan las moléculas.

9.2 El modelo RPECV

Después consideraremos cómo predecir las geometrías moleculares mediante un modelo sencillo (el modelo de *repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia*, o RPECV), el cual se basa en las estructuras de Lewis y las repulsiones entre las regiones de alta densidad electrónica.

9.3 Forma molecular y polaridad molecular

Una vez que sabemos el tipo de enlaces en una molécula y la geometría de dicha molécula podemos determinar si la molécula es *polar* o *no polar*.

9.4 Enlaces covalentes y traslape de orbitales

Sabemos que en un enlace covalente los electrones están compartidos entre los átomos. Según la *teoría del enlace de valencia*, los electrones de enlace se visualizan como si se originaran en orbitales atómicos de dos átomos diferentes. El enlace covalente entre los átomos surge cuando estos orbitales se traslapan en el espacio.

9.5 Orbitales híbridos

Para explicar la forma molecular, consideraremos de qué manera los orbitales de un átomo se mezclan entre sí, o se *hibridan*, para formar *orbitales híbridos* adecuados para formar los enlaces dentro de la molécula.

9.6 Enlaces múltiples

Veremos que el traslape de los orbitales atómicos que es la base del enlace covalente en una molécula puede llevarse a cabo de muchas formas, de acuerdo con la geometría, para producir enlaces *sigma* (σ) y *pi* (π) entre los átomos. Los enlaces sencillos por lo general consisten en un enlace sigma entre los átomos enlazados; enlaces múltiples involucran un enlace sigma y uno o más enlaces pi.

9.7 Orbitales moleculares

Probaremos un tratamiento más sofisticado de enlace que utiliza la *teoría de orbitales moleculares*, la cual presenta los conceptos de *orbitales moleculares de enlace* y de *antienlace* que surgen de los orbitales atómicos.

9.8 Moléculas diatómicas del segundo periodo

Consideraremos cómo se utiliza la teoría de los orbitales moleculares para construir *diagramas de niveles de energía* para moléculas diatómicas del segundo periodo.

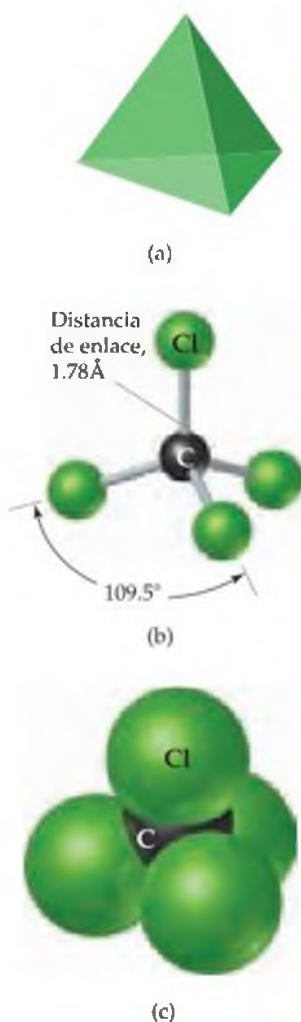
EN EL CAPÍTULO 8 VIMOS QUE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS nos ayudan a comprender las composiciones de las moléculas y sus enlaces covalentes. Sin embargo, las estructuras de Lewis no muestran uno de los aspectos más importantes de las moléculas, sus formas generales. Las moléculas tienen formas y tamaños que son

definidos por los ángulos y distancias entre los núcleos de sus átomos componentes. De hecho, los químicos con frecuencia se refieren a la *arquitectura* molecular cuando describen las formas y tamaños distintivos de las moléculas.

La forma y el tamaño de una molécula de una sustancia en particular, junto con la fuerza y polaridad de sus enlaces, determinan en gran medida las propiedades de dicha sustancia. Algunos de los ejemplos más impresionantes acerca de las funciones importantes que desempeña la forma y el tamaño molecular se aprecian en las reacciones bioquímicas y en las sustancias producidas por las especies vivas. Por ejemplo, la fotografía que inicia el capítulo muestra un tejo del Pacífico, una especie de árbol que crece a lo largo de la costa del Pacífico al noroeste de Estados Unidos y Canadá. En 1967, dos químicos aislaron de la corteza de este árbol pequeñas cantidades

de una molécula que se descubrió estar entre los tratamientos más efectivos contra el cáncer de mama y de ovario. Esta molécula, ahora conocida como el fármaco Taxol®, tiene una arquitectura molecular compleja que da origen a su poderosa efectividad terapéutica. Incluso una pequeña modificación a la forma y tamaño de la molécula disminuye su efectividad y puede originar la formación de una sustancia tóxica para los humanos. Los químicos ahora saben cómo sintetizar el medicamento en el laboratorio, lo cual ha hecho que esté más disponible, y ha salvado de una posible extinción al árbol Tejo del Pacífico que tarda tanto en crecer. Antes de que el fármaco fuera sintetizado, se tenían que talar seis árboles para producir el Taxol® necesario para tratar a un paciente con cáncer.

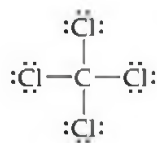
Nuestro primer objetivo en este capítulo es conocer la relación que existe entre las estructuras de Lewis bidimensionales y las formas moleculares tridimensionales. Una vez provistos con este conocimiento, podemos entonces analizar con más detalle la naturaleza de los enlaces covalentes. Las líneas que se utilizan para representar los enlaces en las estructuras de Lewis proporcionan pistas importantes acerca de los orbitales que las moléculas utilizan para formar sus enlaces. Al analizar estos orbitales, podremos comprender mejor el comportamiento de las moléculas. Verá que el material de este capítulo le ayudará en análisis posteriores de las propiedades físicas y químicas de las sustancias.



▲ **Figura 9.1 Geometría tetraédrica.** (a) Un tetraedro es un objeto con cuatro caras y cuatro vértices. Cada cara es un triángulo equilátero. (b) Geometría de la molécula CCl_4 . Cada enlace C—Cl de la molécula apunta hacia un vértice del tetraedro. Todos los enlaces C—Cl tienen la misma longitud, y todos los ángulos de enlace Cl—C—Cl son los mismos. Este tipo de representación para el CCl_4 se conoce como modelo de esferas y barras. (c) Una representación del CCl_4 , conocida como modelo compacto. Éste muestra los tamaños relativos de los átomos, pero la geometría es de alguna forma difícil de apreciar.

9.1 FORMAS MOLECULARES

En el capítulo 8 utilizamos las estructuras de Lewis para explicar las fórmulas de los compuestos covalentes. ∞ (Sección 8.5) Sin embargo, estas estructuras no indican las formas de las moléculas; sólo muestran el número y tipos de enlaces entre los átomos. Por ejemplo, la estructura de Lewis del CCl_4 sólo nos indica que cuatro átomos de Cl están unidos a un átomo de C central:

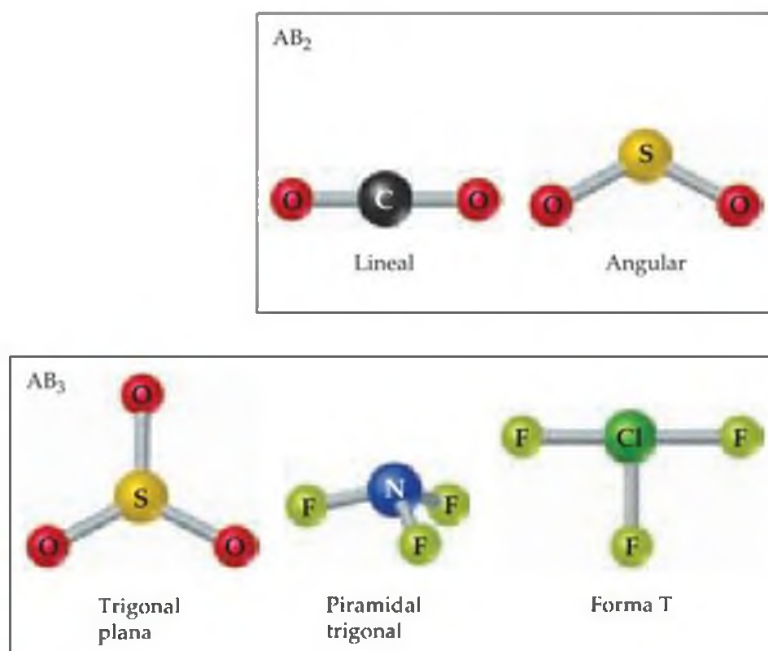


La estructura de Lewis se dibuja con todos los átomos en el mismo plano. Sin embargo, como muestra la figura 9.1 ◀, el arreglo tridimensional real de los átomos muestra a los átomos de Cl en los vértices de un *tetraedro*, un objeto geométrico con cuatro vértices y cuatro caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero.

La forma general de una molécula está determinada por sus **ángulos de enlace**, los ángulos formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de la molécula. Los ángulos de enlace de una molécula, junto con las longitudes de enlace, ∞ (Sección 8.8) definen con exactitud la forma y el tamaño de la molécula. En el caso del CCl_4 , los ángulos de enlace se definen como los ángulos entre los enlaces C—Cl . Podrá observar que hay seis ángulos Cl—C—Cl en el CCl_4 , y que tienen el mismo valor, 109.5° , lo cual es característico de un tetraedro. Además, los cuatro enlaces C—Cl tienen la misma longitud ($1.78 \text{ \AA}$). Por lo tanto, la forma y el tamaño del CCl_4 quedan completamente descritos cuando establecemos que la molécula es un tetraedro con enlaces C—Cl de longitudes $1.78 \text{ \AA}$.

En nuestra explicación sobre las formas de las moléculas, comenzaremos con moléculas (y iones) que, como el CCl_4 , tienen un solo átomo central enlazado a dos o más átomos del mismo tipo. Tales moléculas tienen la fórmula general AB_n , en la que el átomo central A está enlazado a n átomos B. Por ejemplo, tanto el CO_2 como el H_2O son moléculas AB_2 , mientras que el SO_3 y el NH_3 son moléculas AB_3 , y así sucesivamente.

Las formas posibles de las moléculas AB_n dependen del valor de n . Sólo observamos unas cuantas formas generales para un valor dado de n ; las formas más comunes para las moléculas AB_2 y AB_3 aparecen en la figura 9.2 ▶. Por lo tanto, una molécula AB_2 debe ser lineal (ángulo de enlace = 180°) o angular (ángulo de enlace $\neq 180^\circ$). Por ejemplo, el CO_2 es lineal, y el SO_2 es angular. En el caso de las moléculas AB_3 , las dos formas más comunes ubican a los átomos B en los vértices de un triángulo equilátero. Si el átomo A se encuentra en el mismo plano que los átomos B,



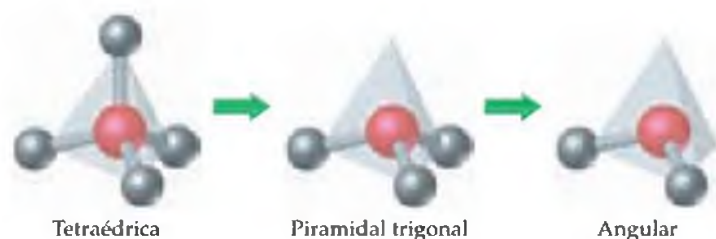
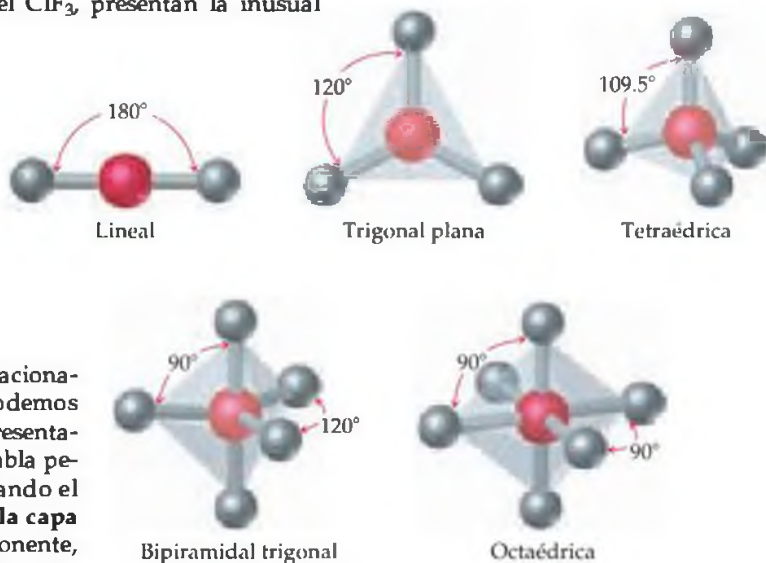
◀ **Figura 9.2** Formas de moléculas AB_2 y AB_3 . Arriba: las moléculas AB_2 pueden ser lineales o angulares. Abajo: tres posibles formas de las moléculas AB_3 .

la forma se conoce como *trigonal plana*. Si el átomo A se encuentra arriba del plano de los átomos B, la forma se conoce como *piramidal trigonal* (una pirámide con un triángulo equilátero como base). Por ejemplo, el SO_3 es trigonal plano, y el NF_3 es piramidal trigonal. Algunas moléculas AB_3 , como el ClF_3 , presentan la inusual *forma T*, la cual aparece en la figura 9.2.

La forma de cualquier molécula AB_n particular puede derivarse, por lo general, de una de las cinco estructuras geométricas básicas que aparecen en la figura 9.3 ▶. Por ejemplo, si comenzamos con un tetraedro, podemos eliminar átomos en forma continua de los vértices, como se muestra en la figura 9.4 ▼. Cuando se elimina un átomo del vértice de un tetraedro, el fragmento restante tiene una geometría piramidal trigonal, como la que encontramos en el NF_3 . Cuando se eliminan dos átomos, resulta una geometría angular.

¿Por qué tantas moléculas AB_n tienen formas relacionadas con las estructuras básicas de la figura 9.3?, y ¿podemos predecir estas formas? Cuando A es un elemento representativo (uno de los elementos de los bloques s o p de la tabla periódica), podemos responder a estas preguntas utilizando el **modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)**. Aunque el nombre es muy imponente, el modelo es muy sencillo. Tiene capacidades de predicción muy útiles, como veremos en la sección 9.2.

▼ **Figura 9.3** Formas de las moléculas AB_n . Para las moléculas cuya fórmula tiene la forma general AB_n , hay cinco formas fundamentales.



◀ **Figura 9.4** Derivados de las geometrías AB_n . Es posible obtener otras formas moleculares eliminando los átomos de los vértices de las formas básicas que aparecen en la figura 9.3. Aquí comenzamos con un tetraedro y eliminamos vértices de manera continua para producir la primera geometría piramidal trigonal, y después una geometría angular, cada una con ángulos de enlace ideales de 109.5° . La forma molecular sólo tiene sentido cuando hay al menos tres átomos. Si hay sólo dos, deben estar acomodados uno junto al otro, y no se da un nombre especial para describir la molécula.



(a) Dos globos adoptan un arreglo lineal.



(b) Tres globos adoptan un arreglo trigonal plano.



(c) Cuatro globos adoptan un arreglo tetraédrico.

▲ **Figura 9.5** Una analogía con globos para los dominios de electrones. Los globos atados por sus extremos adoptan de forma natural su arreglo de menor energía.

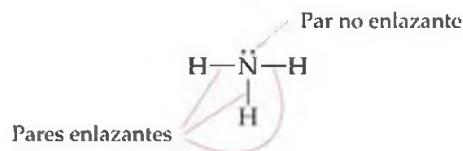
PIÉNSELO UN POCO

Una de las formas comunes de las moléculas AB_4 es la *cuadrada plana*: los cinco átomos se encuentran en el mismo plano, los átomos B se encuentran en los vértices de un cuadrado y el átomo A está en el centro del cuadrado. ¿Cuál de las formas de la figura 9.3 lograría una geometría cuadrada plana mediante la eliminación de uno o más átomos?

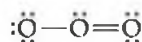
9.2 EL MODELO RPECV

Imagine que ata dos globos por sus extremos. Como se ve en la figura 9.5(a) ◀, los globos naturalmente se orientan de tal forma que apuntan en direcciones opuestas; es decir, intentan “apartarse uno de otro” lo más posible. Si agregamos un tercer globo, éstos se orientan hacia los vértices de un triángulo equilátero, como muestra la figura 9.5(b). Si agregamos un cuarto globo, adoptan una figura tetraédrica [Figura 9.5(c)]. Vemos que existe una geometría óptima para cada número de globos.

De cierto modo, los electrones de las moléculas se comportan como los globos de la figura 9.5. Hemos visto que un solo enlace covalente se forma entre dos átomos cuando un par de electrones ocupa el espacio entre los átomos. ∞ (Sección 8.3) Por lo tanto, un **par enlazante** de electrones define una región en la que es más probable encontrar a los electrones. Nos referiremos a estas regiones como el **dominio de electrones**. Asimismo, un **par no enlazante** (o **par solitario**) de electrones define un dominio de electrones que se localiza principalmente en un átomo. Por ejemplo, la estructura de Lewis del NH_3 tiene cuatro dominios de electrones alrededor del átomo central de nitrógeno (tres pares enlazantes y uno no enlazante):



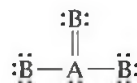
Cada enlace múltiple de una molécula también constituye un solo dominio de electrones. Por lo tanto, la siguiente estructura de resonancia para el O_2 tiene tres dominios de electrones alrededor del átomo central de oxígeno (un enlace sencillo, un enlace doble y un par de electrones no enlazantes):



En general, *cada par no enlazante, enlace sencillo o enlace múltiple produce un dominio de electrones alrededor del átomo central.*

PIÉNSELO UN POCO

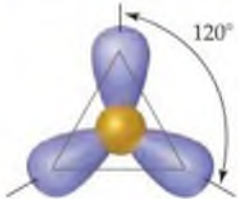
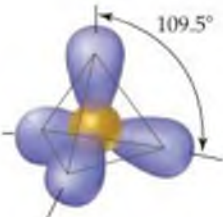
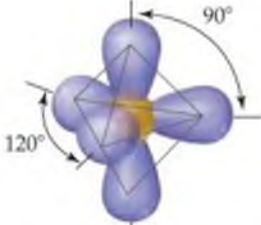
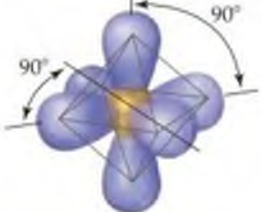
Una molécula AB_3 tiene la estructura de resonancia



¿Esta estructura de Lewis cumple con la regla del octeto?, ¿cuántos dominios de electrones se encuentran alrededor del átomo A?

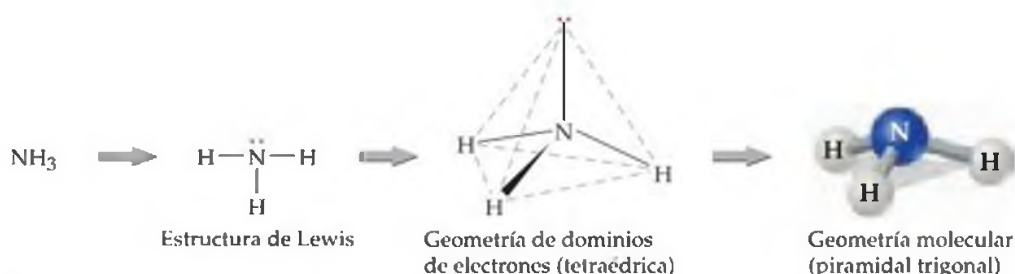
El modelo RPECV se basa en la idea de que los dominios de electrones tienen carga negativa y que, por lo tanto, se repelen entre sí. Como los globos de la figura 9.5, los dominios de electrones intentan alejarse unos de otros. *El mejor arreglo de un número dado de los dominios de electrones es aquél que disminuye al mínimo las repulsiones entre ellos.* De hecho, la analogía entre los dominios de electrones y los globos es tan parecida que en ambos casos encontramos las mismas geometrías preferidas. Como los globos de la figura 9.5, dos dominios de electrones se acomodan de

TABLA 9.1 ■ Geometrías de dominios de electrones como una función del número de dominios de electrones

Número de dominios de electrones	Arreglo de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Ángulos de enlace predichos
2		Lineal	180°
3		Trigonal plana	120°
4		Tetraédrica	109.5°
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaédrica	90°

manera *lineal*, tres dominios se acomodan de forma *trigonal plana* y cuatro se acomodan de forma *tetraédrica*. Estos arreglos, junto con aquellos de cinco dominios de electrones (*bipiramidal trigonal*) y de seis dominios de electrones (*octaédricos*), se resumen en la tabla 9.1 ▲. Si compara las geometrías de la tabla 9.1 con las de la figura 9.3, verá que son iguales. Las formas de distintas moléculas o iones AB_n dependen del número de dominios de electrones alrededor del átomo central A .

El arreglo de los dominios de electrones alrededor del átomo central de una molécula o ion AB_n se conoce como **geometría de los dominios de electrones**. En contraste, la **geometría molecular** es el arreglo(o disposición) de sólo los átomos en una molécula o ion; los pares no enlazantes no forman parte de la descripción de la geometría molecular. En el modelo RPECV, predecimos la geometría de los dominios de electrones. Si sabemos cuántos dominios existen debido a los pares no enlazantes, podemos entonces predecir la geometría molecular de una molécula o ion a partir de su geometría de los dominios de electrones.



▲ **Figura 9.6 Geometría molecular del NH_3 .** Para predecir la geometría molecular del NH_3 primero dibujamos la estructura de Lewis, luego utilizamos el modelo RPECV para determinar la geometría de los dominios de electrones, y por último nos enfocamos en los átomos mismos para describir la geometría molecular.

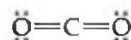
Cuando todos los dominios de electrones de una molécula surgen de los enlaces, la geometría molecular es idéntica a la geometría de dominio de electrones. Sin embargo, cuando uno o más de los dominios involucran pares de electrones no enlazantes, debemos recordar ignorar esos dominios para predecir la forma molecular. Considere la molécula de NH_3 , la cual tiene cuatro dominios de electrones alrededor del átomo de nitrógeno (Figura 9.6 ▲). Por la tabla 9.1 sabemos que las repulsiones entre cuatro dominios de electrones se disminuyen al mínimo cuando los dominios apuntan hacia los vértices de un tetraedro, por lo que la geometría de dominio de electrones del NH_3 es tetraédrica. Por la estructura de Lewis del NH_3 sabemos que uno de los dominios de electrones se debe a un par de electrones no enlazantes, el cual ocupará uno de los cuatro vértices del tetraedro. Por lo tanto, la geometría molecular del NH_3 es piramidal trigonal, como muestra la figura 9.6. Observe que el arreglo tetraédrico de los cuatro dominios de electrones nos lleva a predecir la geometría molecular piramidal trigonal.

Podemos generalizar los pasos que seguimos al utilizar el modelo RPECV para predecir las formas de moléculas o iones:

1. Represente la *estructura de Lewis* de la molécula o ion, y cuente el número total de dominios de electrones alrededor del átomo central. Cada par de electrones no enlazantes, cada enlace sencillo, cada enlace doble y cada enlace triple cuenta como un dominio de electrones.
2. Determine la *geometría de dominios de electrones* acomodando los dominios de electrones alrededor del átomo central, de tal forma que las repulsiones entre ellos se disminuyan al mínimo, como muestra la tabla 9.1.
3. Utilice el arreglo de los átomos enlazados para determinar la *geometría molecular*.

La figura 9.6 muestra cómo se aplican estos pasos para predecir la geometría de la molécula de NH_3 . Como la geometría molecular piramidal trigonal se basa en la geometría tetraédrica de dominios de electrones, los *ángulos de enlace ideales* son de 109.5° . Como veremos pronto, los ángulos de enlace se desvían de los ángulos ideales cuando los átomos circundantes y los dominios de electrones no son idénticos.

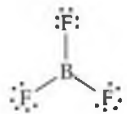
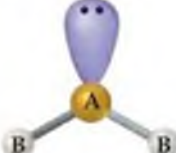
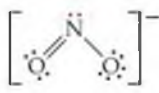
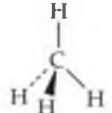
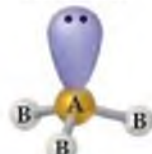
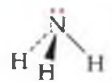
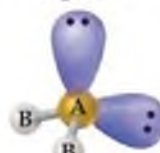
Apliquemos estos pasos para determinar la forma de la molécula de CO_2 . Primero dibujamos su estructura de Lewis, la cual revela dos dominios de electrones (dos enlaces dobles) alrededor del carbono central:



Los dos dominios de electrones se acomodarán entre sí para formar una geometría lineal de dominios de electrones (Tabla 9.1). Como ninguno de los dominios es un par de electrones no enlazante, la geometría molecular también es lineal, y el ángulo de enlace $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ es de 180° .

La tabla 9.2 ► resume las posibles geometrías moleculares cuando una molécula AB_n tiene cuatro o menos dominios de electrones alrededor de A. Estas geometrías son importantes, ya que incluyen todas las formas que comúnmente encontramos en las moléculas o iones que cumplen con la regla del octeto.

TABLA 9.2 ■ Geometrías de dominios de electrones y formas moleculares en moléculas con dos, tres y cuatro dominios de electrones alrededor del átomo central

Número de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
2	 Lineal	2	0	 Lineal	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonal plana	3	0	 Trigonal plana	
		2	1	 Angular	
4	 Tetraédrica	4	0	 Tetraédrica	
		3	1	 Piramidal trigonal	
		2	2	 Angular	

EJERCICIO RESUELTO 9.1 | Uso del modelo RPECV

Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría molecular de (a) O_3 , (b) SnCl_3^- .

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con las fórmulas moleculares de una molécula y de un ion poliatómico, los cuales tienen la fórmula general AB_n , y ambos tienen un átomo central del bloque *p* de la tabla periódica.

Estrategia: Para predecir las geometrías moleculares de estas especies, primero dibujamos sus estructuras de Lewis y luego contamos el número de dominios de electrones alrededor del átomo central. El número de dominios de electrones nos da la geometría de dominios de electrones. Después obtenemos la geometría molecular a partir del arreglo de los dominios que se deben a los enlaces.

Resolución:

(a) Podemos representar dos estructuras de resonancia para el O_3 :

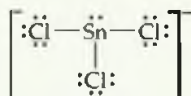


Debido a la resonancia, los enlaces entre el átomo de O central y los átomos de O externos son de igual longitud. En ambas estructuras de resonancia el átomo de O central está enlazado a los dos átomos de O externos, y tiene un par no enlazante. Por lo tanto, hay tres dominios de electrones alrededor de los átomos de O centrales (recuerde que un enlace doble cuenta como un solo dominio de electrones). El arreglo de tres dominios de electrones es trigonal plano (Tabla 9.1). Dos de los dominios provienen de enlaces, y uno se debe a un par no enlazante. Entonces, la molécula tiene una forma angular con un ángulo de enlace ideal de 120° (Tabla 9.2).



Como ilustra este ejemplo, cuando una molécula presenta resonancia, cualquiera de las estructuras puede utilizarse para predecir la geometría molecular.

(b) La estructura de Lewis para el ion SnCl_3^- es



El átomo de Sn central está enlazado a los tres átomos de Cl y tienen un par no enlazante. Por lo tanto, el átomo de Sn tiene cuatro dominios de electrones a su alrededor. La geometría de dominio de electrones resultante es tetraédrica (Tabla 9.1) con uno de los vértices ocupados por un par de electrones no enlazante. Por lo tanto, la geometría molecular es piramidal trigonal (Tabla 9.2), como la del NH_3 .

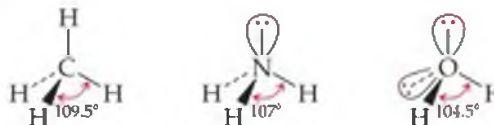
**EJERCICIO DE PRÁCTICA**

Prediga la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular para (a) SeCl_2 , (b) CO_3^{2-} .

Respuestas: (a) tetraédrica, angular; (b) trigonal plana, trigonal plana.

El efecto de los electrones no enlazantes y de los enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace

Podemos aplicar el modelo RPECV para predecir y explicar ligeras distorsiones de las moléculas de las geometrías ideales que resumimos en la tabla 9.2. Por ejemplo, considere el metano (CH_4), el amoníaco (NH_3) y el agua (H_2O). Las tres tienen geometrías tetraédricas de dominios de electrones, pero sus ángulos de enlace difieren ligeramente:



Observe que los ángulos de enlace disminuyen conforme aumenta el número de pares de electrones no enlazantes. Un par de electrones enlazante es atraído por los núcleos de los átomos enlazados. En contraste, un par no enlazante es atraído primordialmente por un solo núcleo. Como un par no enlazante experimenta menos atracción nuclear, su dominio de electrones se difunde más en el espacio que el dominio de electrones de un par enlazante, como muestra la figura 9.7. Por lo tanto, los pares de electrones no enlazantes, ocupan más espacio que los pares enlazantes. Como resultado, los dominios de electrones de pares de electrones no enlazantes ejercen mayores fuerzas de repulsión sobre los dominios de electrones adyacentes, y entonces tienden a comprimir los ángulos de enlace. Si utilizamos la analogía de la figura 9.5, podemos visualizar los dominios de los pares de electrones no enlazantes como si fueran globos ligeramente más grandes y ligeramente más inflados que los correspondientes a los pares enlazantes.

Como los enlaces múltiples tienen una densidad de carga electrónica más elevada que los enlaces sencillos, los enlaces múltiples también representan dominios de electrones más grandes ("globos más inflados"). Considere la estructura de Lewis del fosgeno, COCl_2 :

Par de electrones enlazantes



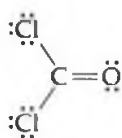
Núcleos

Par de electrones no enlazantes

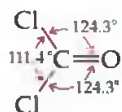


Núcleo

▲ **Figura 9.7** "Tamaños" relativos de los dominios de electrones enlazantes y no enlazantes.



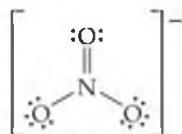
Debido a que tres dominios de electrones rodean al átomo central de carbono, esperaríamos una geometría trigonal plana con ángulos de enlace de 120° . Sin embargo, el enlace doble debe actuar muy parecido a un par de electrones no enlazantes, ya que reduce el ángulo de enlace $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ de un ángulo ideal de 120° a uno real de 111.4° :



En general, los dominios de electrones de los enlaces múltiples ejercen una mayor fuerza de repulsión sobre los dominios de electrones adyacentes, que los dominios de electrones correspondientes a enlaces sencillos.

PIÉNSELO UN POCO

Una de las estructuras de resonancia del ion nitrato, NO_3^- , es



Los ángulos de enlace de este ion son de exactamente 120° . ¿Esta observación es consistente con la explicación anterior acerca del efecto de enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace?

Moléculas con capas de valencia expandidas

Hasta el momento, nuestra explicación sobre el modelo RPECV ha considerado moléculas que no tienen más de un octeto de electrones alrededor del átomo central. Sin embargo, recuerde que, cuando el átomo central de una molécula pertenece al tercer periodo, y posteriores, de la tabla periódica, dicho átomo puede tener más de cuatro pares de electrones a su alrededor. ∞ (Sección 8.7) Las moléculas con cinco o seis dominios de electrones alrededor del átomo central presentan una variedad de geometrías moleculares, de acuerdo con las geometrías de dominios de electrones *bipiramidal trigonal* (cinco dominios de electrones) o la *octaédrica* (seis dominios de electrones), como muestra la tabla 9.3 ▼.

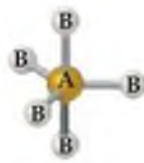
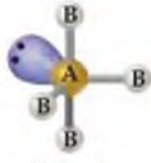
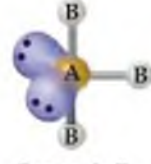
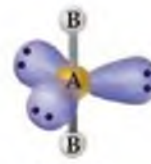
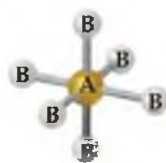
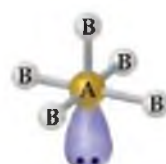
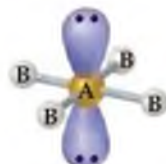
La geometría de dominios de electrones más estable para cinco dominios de electrones es la bipiramidal trigonal (dos pirámides triangulares que comparten una base). A diferencia de los arreglos que hemos visto hasta este punto, los dominios de electrones de una geometría bipiramidal trigonal pueden apuntar hacia dos tipos de posiciones geométricamente diferentes. Dos de los cinco dominios apuntan hacia *posiciones axiales*, y los tres dominios restantes apuntan hacia *posiciones ecuatoriales* (Figura 9.8 ►). Cada dominio axial forma un ángulo de 90° con cualquier dominio ecuatorial. Cada dominio ecuatorial forma un ángulo de 120° con cualquiera de los otros dos dominios ecuatoriales, y un ángulo de 90° con cualquiera de los dominios axiales.

Suponga que una molécula tiene cinco dominios de electrones, uno o más de los cuales se originan de un par no enlazante. ¿Los dominios de electrones de los pares no enlazantes ocuparán posiciones axiales o ecuatoriales? Para responder a esta pregunta, debemos determinar qué posición disminuye al mínimo las repulsiones entre los dominios de electrones. Las repulsiones entre dominios son mucho mayores cuando están situados a 90° uno de otro que cuando se encuentran a 120° . Un dominio ecuatorial se encuentra a 90° de sólo dos dominios (los dos dominios axiales). Por el contrario, un dominio axial se encuentra a 90° de otros tres dominios (los tres dominios ecuatoriales). Por lo tanto, un dominio ecuatorial experimenta menos repulsión que un dominio axial. Como los dominios de pares no enlazantes ejercen repulsiones más grandes que los dominios de pares enlazantes, los primeros siempre ocupan las posiciones ecuatoriales de una bipirámide trigonal.



▲ **Figura 9.8 Geometría bipiramidal trigonal.** Cinco dominios de electrones se acomodan alrededor de un átomo central como una bipirámide trigonal. Los tres dominios de electrones *ecuatoriales* definen un triángulo equilátero. Los dos dominios *axiales* se encuentran arriba y abajo del plano del triángulo. Si una molécula tiene dominios de electrones no enlazantes, ocuparán las posiciones ecuatoriales.

TABLA 9.3 ■ Geometrías de dominios de electrones y formas moleculares de moléculas con cinco y seis dominios de electrones alrededor del átomo central

Dominios de electrones totales	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
5	 Bipiramidal trigonal	5	0	 Bipiramidal trigonal	PCl_5
		4	1	 Balancín	SF_4
		3	2	 Forma de T	ClF_3
		2	3	 Lineal	XeF_2
6	 Octaédrica	6	0	 Octaédrica	SF_6
		5	1	 Piramidal cuadrada	BrF_5
		4	2	 Cuadrada plana	XeF_4

PIÉNSELO UN POCO

Podría parecer que una geometría cuadrada plana de cuatro dominios de electrones alrededor de un átomo central fuera más favorable que una tetraédrica. ¿Puede racionalizar por qué es preferible la tetraédrica, según los ángulos entre los dominios de electrones?

La geometría de dominio de electrones más estable para seis dominios de electrones es la *octaédrica*. Como muestra la figura 9.9 ►, un octaedro es un poliedro con ocho caras y seis vértices, cada una de las cuales es un triángulo equilátero. Si un átomo tiene seis dominios de electrones a su alrededor, dicho átomo puede visualizarse como si estuviera al centro del octaedro, con los dominios de electrones apuntando hacia los seis vértices. Todos los ángulos de enlace de un octaedro son de 90° , y los seis vértices son equivalentes. Por lo tanto, si un átomo tiene cinco dominios de electrones enlazantes y un dominio no enlazante, podemos colocar al dominio no enlazante en cualquiera de los seis vértices del octaedro. El resultado siempre es una geometría molecular *piramidal cuadrada*. Sin embargo, cuando hay dos dominios de electrones no enlazantes, sus repulsiones se disminuyen al mínimo si apuntan hacia lados opuestos del octaedro, produciendo una geometría molecular *cuadrada plana*, como muestra la tabla 9.3.



► **Figura 9.9** Un octaedro. El octaedro es un objeto con ocho caras y seis vértices. Cada cara es un triángulo equilátero.

■ EJERCICIO RESUELTO 9.2 Geometrías moleculares de moléculas con capas de valencia expandidas

Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría molecular de (a) SF_4 , (b) IF_5 .

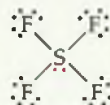
SOLUCIÓN

Análisis: Las moléculas son del tipo AB_n con un átomo central que pertenece al bloque *p* de la tabla periódica.

Estrategia: Podemos predecir sus estructuras si primero dibujamos las estructuras de Lewis y después utilizamos el modelo RPECV para determinar la geometría de dominio de electrones y la geometría molecular.

Resolución:

(a) La estructura de Lewis para el SF_4 es

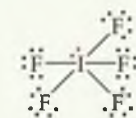


El azufre tiene cinco dominios de electrones a su alrededor: cuatro que surgen de los enlaces $\text{S}-\text{F}$ y uno que surge del par no enlazante. Cada dominio apunta hacia un vértice de la bipirámide trigonal. El dominio del par no enlazante apuntará hacia una posición ecuatorial. Los cuatro enlaces apuntan hacia las cuatro posiciones restantes, lo que resulta en una geometría molecular que se describe como forma de balancín:



Comentario: La estructura observada experimentalmente aparece a la derecha. Podemos inferir que el dominio de electrones no enlazantes ocupa una posición ecuatorial, como se predijo. Los enlaces $\text{S}-\text{F}$ axiales y ecuatoriales están flexionados un poco alejándose del dominio no enlazante, lo que sugiere que los dominios enlazantes son “empujados” por el dominio no enlazante, que es más grande y produce una mayor repulsión (Figura 9.7).

(b) La estructura de Lewis del IF_5 es



El yodo tiene seis dominios de electrones a su alrededor, uno de los cuales proviene de un par no enlazante. Por lo tanto, la geometría de dominio de electrones es octaédrica, con una posición ocupada por el par no enlazante. Entonces, la geometría molecular resultante es *piramidal cuadrada* (Tabla 9.3):



Comentario: Como el dominio del par no enlazante es más grande que los demás dominios, los cuatro átomos de F en la base de la pirámide están inclinados un poco hacia el átomo de F que se encuentra en la posición superior. Experimentalmente encontramos que el ángulo entre los átomos F de la base y el de la posición superior es de 82° , el cual es más pequeño que el ángulo ideal de 90° de un octaedro.

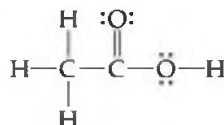
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la geometría de dominio de electrones y la geometría molecular de (a) ClF_3 , (b) ICl_4^- .

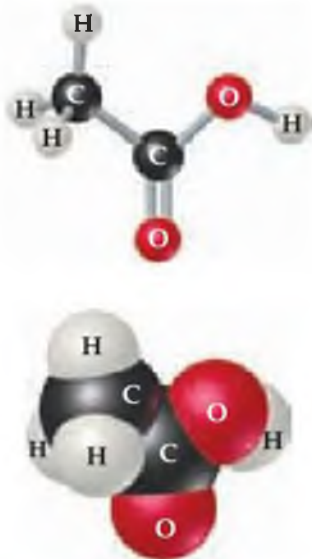
Respuestas: (a) bipiramidal trigonal, forma de T; (b) octaédrica, cuadrada plana.

Formas de moléculas más grandes

Aunque las estructuras de las moléculas y iones que ya hemos considerado contienen un solo átomo central, el modelo RPECV puede ampliarse a moléculas más complejas. Considere la molécula del ácido acético, con la siguiente estructura de Lewis:



El ácido acético tiene tres átomos interiores: el átomo de C de la izquierda, el átomo de C central y el átomo de O de la derecha. Podemos utilizar el modelo RPECV para predecir de manera individual la geometría que rodea a cada uno de estos átomos:



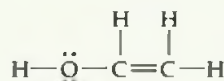
▲ **Figura 9.10** Representaciones de esferas y barras (arriba) y compactas (abajo) del ácido acético, CH_3COOH .

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array}$
Número de dominios de electrones	4	3	4
Geometría de dominio de electrones	Tetraédrica	Trigonal plana	Tetraédrica
Ángulos de enlace predichos	109.5°	120°	109.5°

El átomo de C de la izquierda tiene cuatro dominios de electrones (todos provenientes de pares enlazantes), por lo que la geometría alrededor de ese átomo es tetraédrica. El átomo de C central tiene tres dominios de electrones (contamos el enlace doble como un dominio). Por lo tanto, la geometría alrededor de ese átomo es trigonal plana. El átomo de O tiene cuatro dominios de electrones (dos que provienen de pares enlazantes y dos de pares no enlazantes), por lo que la geometría de dominio de electrones es tetraédrica, y la geometría molecular alrededor del átomo de O es angular. Se espera que los ángulos de enlace alrededor del átomo de C central y del átomo O se desvíen un poco de los valores ideales de 120° y 109.5°, debido a las demandas espaciales de los enlaces múltiples y de los pares de electrones no enlazantes. La estructura de la molécula del ácido acético aparece en la figura 9.10 ◀

■ EJERCICIO RESUELTO 9.3 | Predicción de ángulos de enlace

Las gotas para humectar los ojos por lo regular contienen un polímero soluble en agua llamado *alcohol polivinílico*, el cual es un derivado de una molécula orgánica inestable conocida como *alcohol vinílico*:



Prediga los valores aproximados para los ángulos de enlace $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ en el alcohol vinílico.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con una estructura molecular y se nos pide determinar los dos ángulos de enlace en la estructura.

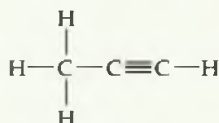
Estrategia: Para predecir un ángulo de enlace en particular, consideramos el ángulo del átomo de en medio y determinamos el número de dominios de electrones que rodean a ese átomo. El ángulo ideal corresponde a la geometría de dominio de electrones que rodea al átomo. El ángulo se comprime un poco debido a los electrones no enlazantes o a los enlaces múltiples.

Resolución: En el caso del ángulo de enlace $\text{H}-\text{O}-\text{C}$, el átomo de O de en medio tiene cuatro dominios de electrones (dos enlazantes y dos no enlazantes). Por lo tanto, la geometría de dominio de electrones alrededor del O es tetraédrica, lo cual da un ángulo ideal de 109.5°. El ángulo de $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ se comprimirá un poco por los pares no enlazantes, por lo que esperamos que este ángulo sea ligeramente menor que 109.5°.

Para predecir el ángulo de enlace $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, debemos examinar el átomo de C de la izquierda, el cual es el átomo central para este ángulo. Hay tres átomos enlazados a este átomo de C y no hay pares no enlazantes, por lo que tienen tres dominios de electrones a su alrededor. La geometría de dominio de electrones predicha es trigonal plana, lo que da como resultado un ángulo de enlace ideal de 120° . Sin embargo, debido al tamaño más grande del dominio $\text{C}=\text{C}$, el ángulo de enlace $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ debe ser ligeramente mayor que 120° .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga los ángulos de enlace $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ de la siguiente molécula, conocida como *propino*:



Respuestas: 109.5° , 180° .

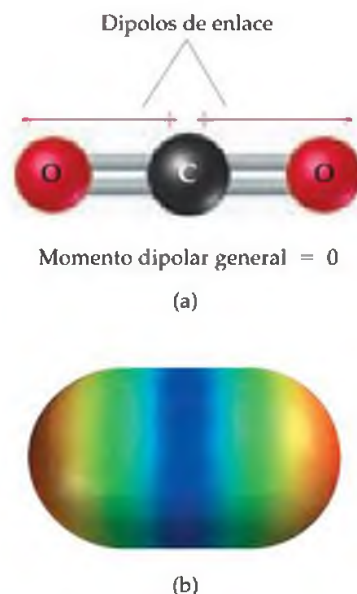
9.3 FORMA MOLECULAR Y POLARIDAD MOLECULAR

Ahora tenemos una idea acerca de las formas que adoptan las moléculas, y por qué lo hacen. Dedicaremos el resto del capítulo a analizar con más detalle las formas en que se comparten los electrones para formar los enlaces entre los átomos de las moléculas. Comenzaremos retomando un tema que explicamos primero en la sección 8.4, es decir, la *polaridad de enlace* y los *momentos dipolares*.

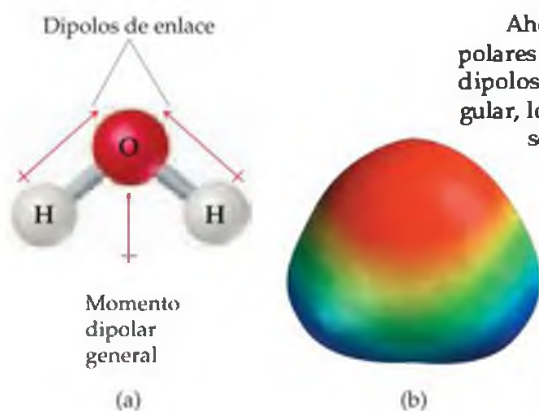
Recuerde que la polaridad de enlace es una medida de qué tan equitativamente se comparten los electrones en un enlace entre los dos átomos que lo forman: conforme aumenta la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos, aumenta la polaridad del enlace. (Sección 8.4) Vimos que el momento dipolar de una molécula diatómica es una medida cuantitativa de la separación de las cargas en la molécula. Esta separación tiene un efecto importante en las propiedades físicas y químicas de las moléculas. Por ejemplo, en el capítulo 11 veremos cómo la polaridad molecular afecta a los puntos de ebullición, a los puntos de fusión y a otras propiedades físicas.

En el caso de una molécula que consta de más de dos átomos, el *momento dipolar depende de las polaridades de los enlaces individuales, y de la geometría de la molécula*. Para cada enlace en la molécula, podemos considerar el *dipolo de enlace*, que es el momento dipolar que se debe sólo a los dos átomos de ese enlace. Por ejemplo, considere la molécula lineal CO_2 . Como muestra la figura 9.11(a), cada enlace $\text{C}=\text{O}$ es polar y, como los enlaces $\text{C}=\text{O}$ son idénticos, los dipolos de enlace son de igual magnitud. Una gráfica de la densidad electrónica de la molécula de CO_2 [Figura 9.11(b)], muestra claramente que los enlaces son polares: en los átomos de oxígeno, las regiones de alta densidad electrónica (rojo) se encuentran en los extremos de la molécula. En el átomo de carbono, las regiones de baja densidad electrónica (azul) se encuentran en el centro. Pero, ¿qué podemos decir acerca del momento dipolar general de la molécula de CO_2 ?

Los dipolos de enlace y los momentos dipolares son cantidades *vectoriales*; es decir, tienen tanto magnitud como dirección. El momento dipolar *general* de una molécula poliatómica es la suma vectorial de sus dipolos de enlace. En esta suma de vectores debemos considerar las magnitudes y las direcciones de los dipolos de enlace. Los dos dipolos de enlace del CO_2 , aunque son iguales en magnitud, son exactamente opuestos en dirección. Sumarlos es lo mismo que sumar dos números que tienen la misma magnitud pero signos opuestos, como $100 + (-100)$. Los dipolos de enlace, como los números, “se cancelan” entre sí. Por lo tanto, el momento dipolar general del CO_2 es cero, aun cuando los enlaces individuales son polares. Entonces, la geometría de la molécula indica que el momento dipolar general es cero, lo que hace al CO_2 una molécula *no polar*.



▲ **Figura 9.11** CO_2 , una molécula no polar. (a) El momento dipolar general de una molécula es la suma de sus dipolos de enlace. En el CO_2 , los dipolos de enlace son de igual magnitud, pero exactamente opuestos entre sí. El momento dipolar general es cero, por lo tanto, hace que la molécula sea no polar. (b) El modelo de densidad electrónica muestra que las regiones de alta densidad electrónica (rojo) se encuentran en los extremos de la molécula, mientras que la región de baja densidad electrónica (azul) se encuentra en el centro.



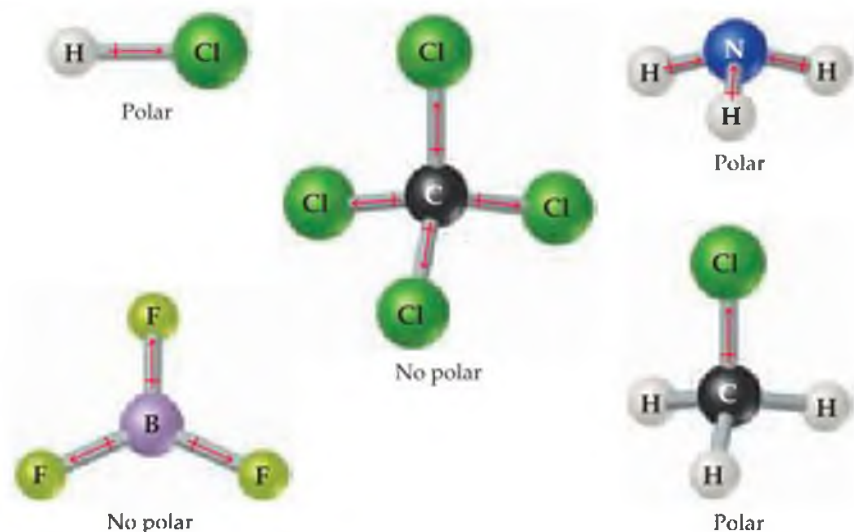
▲ **Figura 9.12 El momento dipolar de una molécula angular.** (a) En el H_2O , los dipolos de enlace tienen la misma magnitud, pero no son opuestos exactamente entre sí. La molécula tiene un momento dipolar general diferente de cero, lo que hace que la molécula sea polar. (b) El modelo de densidad electrónica muestra que uno de los extremos de la molécula tiene más densidad electrónica (el extremo del oxígeno), mientras que el otro extremo tiene menos densidad electrónica (los hidrógenos).

Ahora consideremos al H_2O , la cual es una molécula angular con dos enlaces polares (Figura 9.12 ◀). De nuevo, los dos enlaces de la molécula son idénticos, y los dipolos de enlace tienen la misma magnitud. Sin embargo, como la molécula es angular, los dipolos de enlace no son opuestos directamente entre sí y, por lo tanto, no se cancelan uno a otro. Por consiguiente, la molécula de H_2O tiene un momento dipolar general diferente de cero ($\mu = 1.85 \text{ D}$). Como el H_2O tiene un momento dipolar diferente de cero, se trata de una molécula *polar*. El átomo de oxígeno tiene una carga parcial negativa, y los átomos de hidrógeno cada uno tienen una carga parcial positiva, como muestra el modelo de densidad electrónica de la figura 9.12(b).

PIÉNSELO UN POCO

La molécula $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ tiene una estructura de Lewis análoga a la del CO_2 , y es una molécula lineal. ¿Tendrá necesariamente un momento dipolar igual a cero como el del CO_2 ?

La figura 9.13 ▼ muestra ejemplos de moléculas polares y no polares, las cuales tienen enlaces polares. Las moléculas en las que el átomo central está rodeado simétricamente por átomos idénticos (BF_3 y CCl_4) son no polares. En el caso de moléculas AB_n , en las que todos los átomos B son iguales, ciertas formas simétricas [lineal (AB_2), trigonal plana (AB_3), tetraédrica y cuadrada plana (AB_4), bipirámide trigonal (AB_5) y octaédrica (AB_6)] deben dar lugar a moléculas no polares, aun cuando los enlaces individuales pudieran ser polares.



► **Figura 9.13 Moléculas que tienen enlaces polares.** Dos de estas moléculas tienen momentos dipolares iguales a cero, ya que sus dipolos de enlace se cancelan entre sí, mientras que las otras moléculas son polares.

■ EJERCICIO RESUELTO 9.4 Polaridad molecular

Prediga si las siguientes moléculas son polares o no polares: (a) BrCl , (b) SO_2 , (c) SF_6 .

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos las fórmulas moleculares de varias sustancias, y se nos pide predecir si las moléculas son polares o no polares.

Estrategia: Si la molécula contiene sólo dos átomos, será polar si los átomos difieren en electronegatividad. Si la molécula contiene tres o más átomos, su polaridad dependerá de su geometría molecular y de la polaridad de sus enlaces. Entonces, debemos representar una estructura de Lewis para cada una de las moléculas que contenga tres o más átomos, y determinar su geometría molecular. Después utilizamos las electronegatividades relativas de los átomos en cada enlace para determinar la dirección de los dipolos de enlace. Por último, vemos si los dipolos de enlace se cancelan entre sí para dar una molécula no polar, o si se refuerzan entre sí para dar una polar.

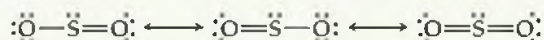
Resolución:

(a) El cloro es más electronegativo que el bromo. Todas las moléculas diatómicas con enlaces polares son moléculas polares. En consecuencia, el BrCl será polar, con el átomo de cloro con la carga parcial negativa:

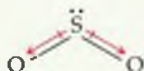


El momento dipolar real del BrCl, determinado por mediciones experimentales, es de $\mu = 0.57$ D.

(b) Como el oxígeno es más electronegativo que el azufre, el SO_2 tiene enlaces polares. Podemos escribir tres formas de resonancia para el SO_2 :



Para cada una de ellas, el modelo RPECV predice una geometría angular. Como la molécula es angular, los dipolos de enlace no se cancelan, y la molécula es polar:



Experimentalmente, el momento dipolar del SO_2 es de $\mu = 1.63$ D.

(c) El flúor es más electronegativo que el azufre, por lo que los dipolos de enlace apuntan hacia el flúor. Los seis enlaces S—F están dispuestos en forma octaédrica alrededor del azufre central:



Como la geometría octaédrica es simétrica, los dipolos de enlace se cancelan y la molécula es no polar, lo que significa que $\mu = 0$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

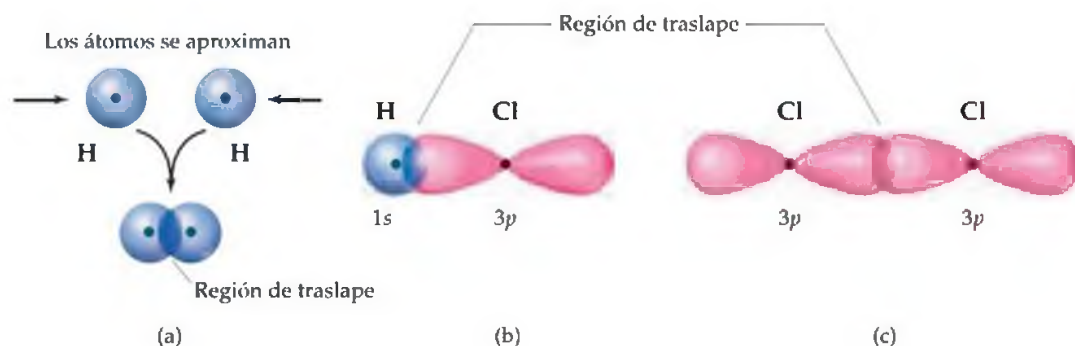
Determine si las siguientes moléculas son polares o no polares: (a) NF_3 , (b) BCl_3 .

Respuestas: (a) es polar, debido a que los enlaces polares están dispuestos en una geometría piramidal trigonal, (b) es no polar, debido a que los enlaces polares están dispuestos en una geometría trigonal plana.

9.4 ENLACES COVALENTES Y TRASLAPE DE ORBITALES

El modelo RPECV proporciona un medio sencillo para predecir las formas de las moléculas. Sin embargo, no explica por qué existen enlaces entre los átomos. Para desarrollar las teorías de los enlaces covalentes, los químicos han abordado el problema desde otra perspectiva, utilizando la mecánica cuántica. ¿Cómo podemos utilizar los orbitales atómicos para explicar los enlaces y para explicar las geometrías de las moléculas? La combinación del concepto de Lewis de enlaces por pares de electrones con la idea de orbitales atómicos dio origen a un modelo del enlace químico conocido como **teoría del enlace de valencia**. Al ampliar este enfoque para incluir las formas en que los orbitales atómicos pueden combinarse entre sí, obtenemos una imagen que concuerda muy bien con el modelo RPECV.

En la teoría de Lewis, se forman enlaces covalentes cuando los átomos comparten electrones, los cuales concentran la densidad electrónica entre los núcleos. En la teoría del enlace de valencia, visualizamos que la acumulación de la densidad electrónica entre dos núcleos ocurre cuando un orbital atómico de valencia de un átomo comparte una región de su espacio, o se *traslapa*, con el de otro átomo. El traslape de orbitales permite que dos electrones con espines opuestos compartan el espacio común entre los núcleos, y se forme un enlace covalente.



▲ **Figura 9.14 El traslape de orbitales para formar enlaces covalentes.**

(a) El enlace del H_2 resulta del traslape de dos orbitales $1s$ de dos átomos de H.

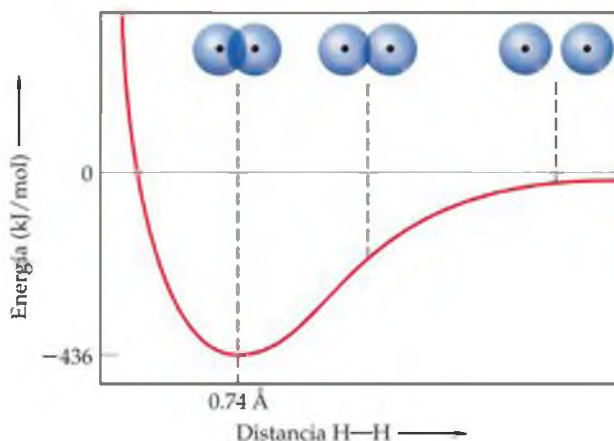
(b) El enlace del HCl resulta del traslape de un orbital $1s$ del H, y de uno de los lóbulos de un orbital $3p$ del Cl. (c) El enlace del Cl_2 resulta del traslape de dos orbitales $3p$ de dos átomos de Cl.

En la figura 9.14(a) ▲ se representa el acercamiento de dos átomos de H para formar H_2 . Cada átomo tiene un solo electrón en el orbital $1s$. Cuando los orbitales se traslapan, la densidad electrónica se concentra entre los núcleos. Debido a que los electrones de la región traslapada son atraídos simultáneamente por los dos núcleos, mantienen unidos a los átomos y se forma un enlace covalente.

La idea de que el traslape de orbitales produce un enlace covalente también aplica a otras moléculas. Por ejemplo, en el HCl , el cloro tiene la configuración electrónica $[\text{Ne}]3s^23p^5$. Todos los orbitales de valencia del cloro están llenos, excepto un orbital $3p$, el cual contiene un solo electrón. Este electrón se aparea con el único electrón del H para formar un enlace covalente. La figura 9.14(b) muestra el traslape del orbital $3p$ del Cl con el orbital $1s$ del H. Asimismo, podemos explicar el enlace covalente de la molécula de Cl_2 en términos del traslape del orbital $3p$ de un átomo con el orbital $3p$ del otro, como muestra la figura 9.14(c).

Siempre hay una distancia óptima entre los dos núcleos enlazados en cualquier enlace covalente. La figura 9.15 ▼ muestra cómo cambia la energía potencial del sistema conforme dos átomos de H se acercan para formar una molécula de H_2 . A una distancia infinita, los átomos no “se sienten” entre sí, y la energía tiende a cero. Conforme disminuye la distancia entre los átomos, aumenta el traslape entre sus orbitales $1s$. Debido al aumento resultante de la densidad electrónica entre los núcleos, la energía potencial del sistema disminuye. Es decir, la fuerza del enlace aumenta, como muestra la disminución de energía en la curva. Sin embargo, la curva también muestra que, cuando los átomos se acercan demasiado, la energía aumenta rápidamente. Este incremento, el cual se vuelve significativo en distancias internucleares cortas, se debe sobre todo a la repulsión electrostática entre los núcleos. La distancia internuclear, o longitud de enlace, es la distancia que corresponde al mínimo en la curva de energía potencial. La energía potencial en este mínimo corresponde a la fuerza de enlace. Entonces, la longitud de enlace observada es la distancia a la cual las fuerzas de atracción entre cargas distintas (electrones y núcleos) se encuentran en equilibrio con las fuerzas de repulsión entre cargas iguales (electrón-electrón y núcleo-núcleo).

► **Figura 9.15 Formación de la molécula de H_2 .** Gráfica del cambio en la energía potencial cuando dos átomos de hidrógeno se unen para formar la molécula de H_2 . El mínimo en la energía, a $0.74 \text{ \AA}$, representa la distancia de enlace de equilibrio. En ese punto, la energía, -436 kJ/mol , corresponde al cambio de energía para la formación del enlace $\text{H}-\text{H}$.



PIÉNSELO UN POCO

Si pudiera ejercer presión sobre la molécula del hidrógeno, de tal forma que disminuyera su longitud de enlace, ¿aumentaría o disminuiría la fuerza de enlace? (consulte la figura 9.15).

9.5 ORBITALES HÍBRIDOS

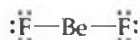
El modelo RPECV, tan sencillo como es, funciona tan bien para predecir la forma molecular, a pesar del hecho de que no tiene una relación evidente con el llenado o las formas de los orbitales atómicos. Por ejemplo, si nos basamos en las formas y orientaciones de los orbitales $2s$ y $2p$ del átomo de carbono, no resulta evidente la razón por la que una molécula de CH_4 debe tener una geometría tetraédrica. ¿Cómo podemos hacer que coincida la noción de que los enlaces covalentes se forman por el traslape de los orbitales atómicos, con las geometrías moleculares que surgen del modelo RPECV?

Para explicar las geometrías, suponemos que los orbitales atómicos de un átomo (el átomo central) se combinan para formar nuevos orbitales, llamados **orbitales híbridos**. La forma de cualquier orbital híbrido es diferente de las formas de los orbitales atómicos originales. El proceso de combinar orbitales atómicos se conoce como **hibridación**. Sin embargo, el número total de orbitales atómicos de un átomo permanece constante, por lo que el número de orbitales híbridos de un átomo es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.

Analicemos los tipos comunes de hibridación. Mientras lo hacemos, observe la conexión entre el tipo de hibridación y las cinco geometrías básicas de dominio de electrones predichas por el modelo RPECV: lineal, trigonal plana, tetraédrica, bipiramidal trigonal y octaédrica.

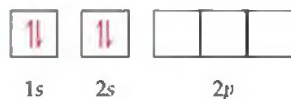
Orbitales híbridos sp

Para ilustrar el proceso de hibridación, considere la molécula de BeF_2 , la cual se genera cuando el BeF_2 sólido se calienta a altas temperaturas. La estructura de Lewis del BeF_2 es



El modelo RPECV predice correctamente que el BeF_2 es lineal con dos enlaces $\text{Be}-\text{F}$ idénticos. ¿Cómo podemos utilizar la teoría del enlace de valencia para describir el enlace? La configuración electrónica del F ($1s^2 2s^2 2p^5$) indica que hay un electrón no apareado en el orbital $2p$. Este electrón $2p$ puede aparearse con el electrón no apareado del átomo Be para formar un enlace covalente polar. Sin embargo, ¿qué orbitales del átomo de Be se traslapan con los de los átomos de F para formar enlaces $\text{Be}-\text{F}$?

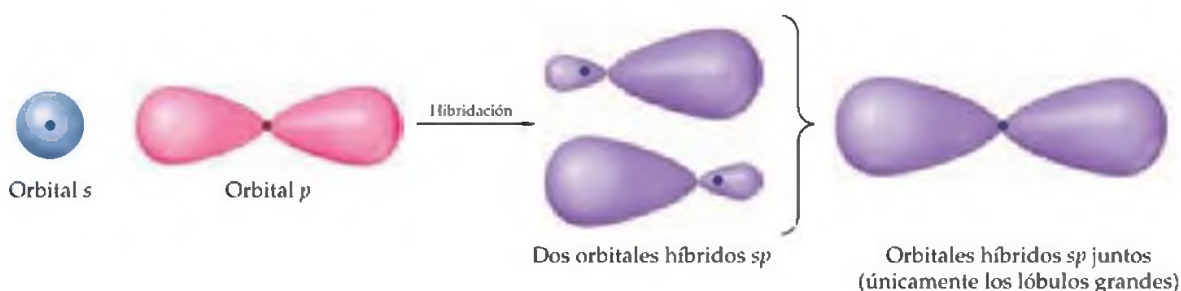
El diagrama de orbitales de un átomo de Be en su estado basal es



Como no tiene electrones no apareados, el átomo de Be en su estado basal no puede formar enlaces con los átomos de flúor. Sin embargo, el átomo de Be podría formar dos enlaces “promoviendo” uno de los electrones $2s$ hacia un orbital $2p$:



El átomo de Be ahora tiene dos electrones desapareados y puede, por lo tanto, formar dos enlaces covalentes polares con los átomos de F. Sin embargo, los dos enlaces no son idénticos, ya que un orbital $2s$ del Be se utiliza para formar uno de los enlaces, y un orbital $2p$ para formar el otro. Por lo tanto, aunque la promoción de un electrón permite la formación de dos enlaces $\text{Be}-\text{F}$, aún no hemos explicado la estructura del BeF_2 .



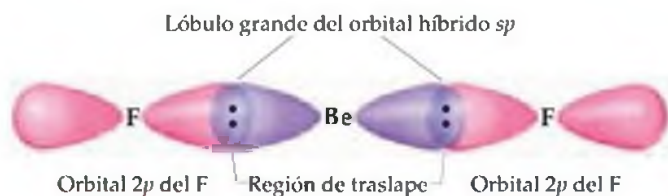
▲ **Figura 9.16 Formación de orbitales híbridos sp .** Un orbital s y uno p pueden hibridarse para formar dos orbitales híbridos sp equivalentes. Los dos orbitales híbridos tienen sus lóbulos grandes apuntando hacia direcciones opuestas, con una separación de 180° .

Podemos resolver este dilema “combinando” el orbital $2s$ con uno de los orbitales $2p$ para generar dos nuevos orbitales, como muestra la figura 9.16 ▲. Al igual que los orbitales p , cada uno de los nuevos orbitales tiene dos lóbulos. Sin embargo, a diferencia de los orbitales p , uno de los lóbulos es mucho más grande que el otro. Los dos nuevos orbitales son idénticos en forma, pero sus lóbulos grandes apuntan en direcciones opuestas. Estos dos nuevos orbitales son orbitales híbridos. En este caso, se ha hibridado un orbital s con un orbital p , así que llamamos a cada uno orbital híbrido sp . De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, un arreglo lineal de dominios de electrones implica una hibridación sp .

Para el átomo de Be, correspondiente al BeF_2 , escribimos el diagrama de orbitales para la formación de dos orbitales híbridos sp de la siguiente forma:



Los electrones de los orbitales híbridos sp pueden formar enlaces de dos electrones compartidos con los dos átomos de flúor (Figura 9.17 ◀). Como los orbitales híbridos sp son equivalentes, pero apuntan en direcciones opuestas, el BeF_2 tiene dos enlaces idénticos y una geometría lineal. Los dos orbitales $2p$ restantes permanecen sin hibridar.



▲ **Figura 9.17 Formación de dos enlaces Be-F equivalentes, en BeF_2 .** Cada orbital híbrido sp del Be se traslapa con un orbital $2p$ del F para formar un enlace. Los dos enlaces son equivalentes entre sí, y forman un ángulo de 180° .

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que los dos orbitales no hibridados $2p$ del Be se utilizaran para formar los enlaces Be—F del BeF_2 . ¿Los dos enlaces serían equivalentes entre sí?, ¿qué esperaríamos del ángulo de enlace F—Be—F?

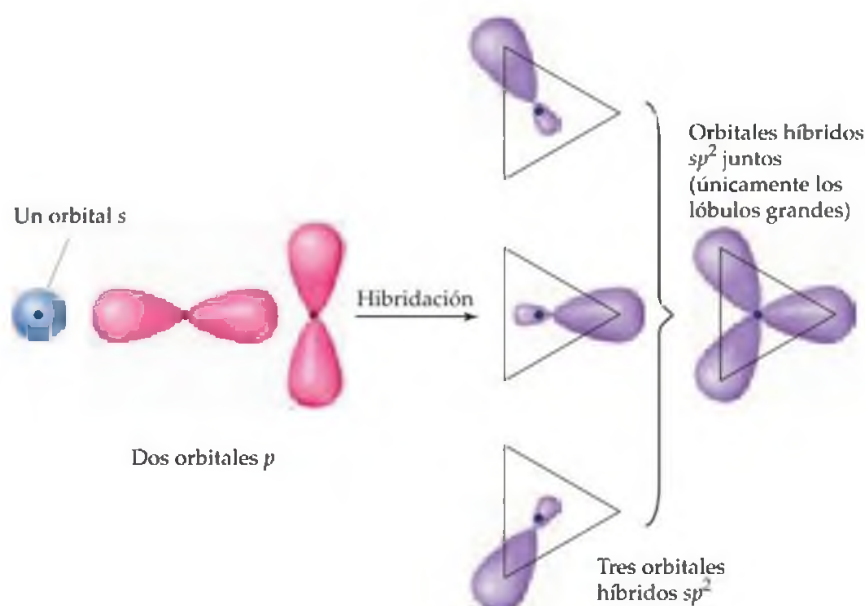
Orbitales híbridos sp^2 y sp^3

Siempre que combinamos cierto número de orbitales atómicos, obtenemos el mismo número de orbitales híbridos. Cada uno de estos orbitales híbridos es equivalente a los otros, pero apuntan en direcciones distintas. Entonces, la combinación de un orbital $2s$ y uno $2p$ produce dos orbitales híbridos sp equivalentes que apuntan en direcciones opuestas (figura 9.16). Otras combinaciones de orbitales atómicos puede hibridarse para obtener diferentes geometrías. Por ejemplo, en el BF_3 , al combinar el orbital $2s$ con dos orbitales $2p$ se obtienen tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes (Figura 9.18 ▶).

Los tres orbitales híbridos sp^2 se encuentran en el mismo plano, separados a 120° de distancia uno de otro (Figura 9.18). Éstos se utilizan para formar tres enlaces equivalentes con los tres átomos de flúor, lo que da lugar a la geometría trigonal plana del BF_3 . Observe que los orbitales $2p$ no llenos permanecen sin hibridar. En la sección 9.6, este orbital no hibridado será importante cuando expliquemos los enlaces dobles.

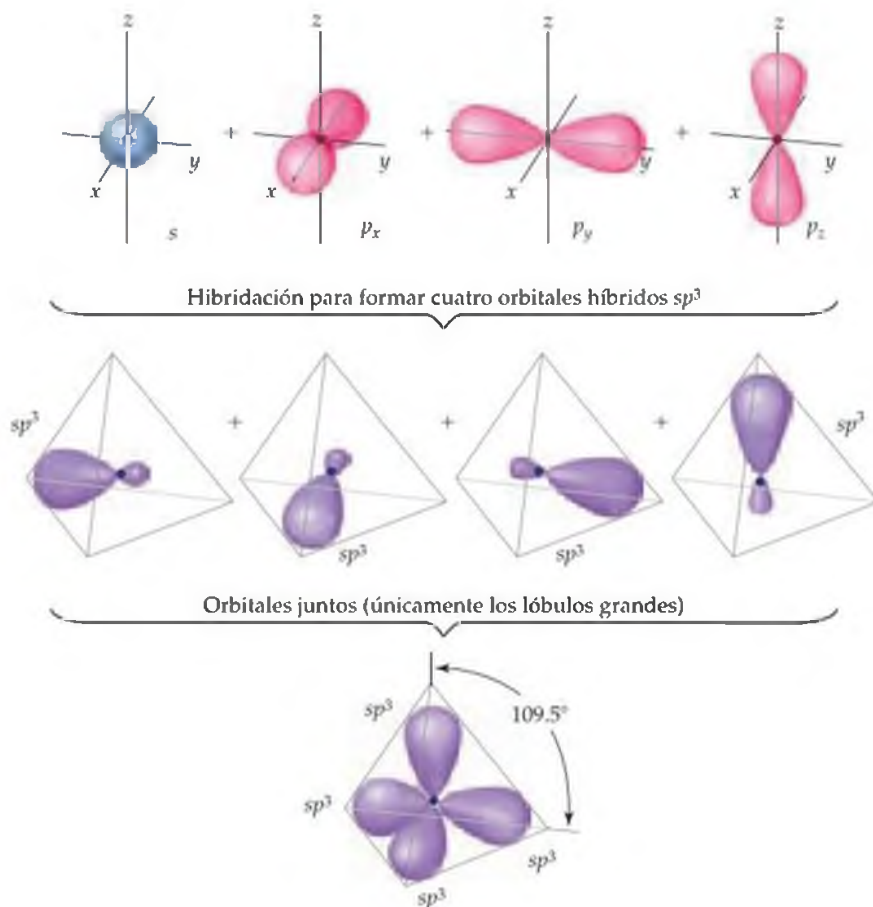
PIÉNSELO UN POCO

En un átomo hibridado sp^2 , ¿cuál es la orientación del orbital p no hibridado con respecto a los tres orbitales híbridos sp^2 ?



◀ **Figura 9.18 Formación de orbitales híbridos sp^2 .** Un orbital s y dos orbitales p pueden hibridarse para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes. Los lóbulos grandes de los orbitales híbridos apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero.

Un orbital s también puede combinarse con los tres orbitales p de la misma subcapa. Por ejemplo, el átomo de carbono en el CH_4 forma cuatro enlaces equivalentes con los cuatro átomos de hidrógeno. Visualizamos este proceso como el resultado de la combinación del orbital atómico $2s$ y los tres $2p$ del carbono, para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes. Cada orbital híbrido sp^3 tiene un lóbulo grande que apunta hacia un vértice de un tetraedro, como muestra la figura 9.19 ▼.



◀ **Figura 9.19 Formación de orbitales híbridos sp^3 .** Un orbital s y tres orbitales p pueden hibridarse para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes. Los lóbulos grandes de los orbitales híbridos apuntan hacia los vértices de un tetraedro.



▲ **Figura 9.20 Descripción del H₂O por medio del enlace de valencia.**

Los enlaces de una molécula de agua pueden visualizarse como la hibridación sp^3 de los orbitales del O. Dos de los cuatro orbitales híbridos se solapan con orbitales $1s$ de los dos átomos de H para formar enlaces covalentes. Los otros dos orbitales híbridos están ocupados por pares de electrones no enlazantes.

Estos orbitales híbridos pueden utilizarse para formar enlaces de dos electrones por el traslape con los orbitales atómicos de otro átomo, como el H. Utilizando la teoría del enlace de valencia, podemos describir los enlaces del CH₄ como el traslape de cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes del C con los orbitales $1s$ de los cuatro átomos de H para formar cuatro enlaces equivalentes.

El concepto de hibridación se utiliza de forma similar para describir los enlaces de moléculas que contienen pares de electrones no enlazantes. Por ejemplo, en el H₂O, la geometría de dominio de electrones alrededor del átomo central O es aproximadamente tetraédrica. Entonces, los cuatro pares de electrones pueden visualizarse como si ocuparan orbitales híbridos sp^3 . Dos de los orbitales híbridos contienen pares de electrones no enlazantes, mientras que los otros dos se utilizan para formar enlaces con dos átomos de hidrógeno, como muestra la figura 9.20 ◀.

Hibridaciones que involucran orbitales d

Con excepción del H y el He, todos los átomos tienen un orbital s y tres orbitales p en sus capas de valencia. Como el número de orbitales híbridos debe ser igual al número de orbitales atómicos que se combinan para formar a los híbridos, este hecho parecería limitar a cuatro el número máximo de orbitales híbridos. Entonces, ¿cómo podemos aplicar el concepto de hibridación a las moléculas donde el átomo central tiene más de un octeto de electrones a su alrededor, como en el caso del PF₅ y el SF₆? Para hacerlo, recurrimos a los orbitales vacíos d , con el mismo valor del número cuántico principal, n . Al combinar un orbital s , tres orbitales p y un orbital d generamos cinco orbitales híbridos sp^3d . Estos orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

De forma similar, al combinar un orbital s , tres orbitales p , y dos orbitales d generamos seis orbitales híbridos sp^3d^2 que se dirigen hacia los vértices de un octaedro. El uso de orbitales d para la construcción de orbitales híbridos concuerda muy bien con la noción de una capa de valencia expandida. ∞ (Sección 8.7) Sin embargo, recuerde que sólo los átomos del tercer periodo en adelante (átomos de elementos posteriores al Ne) poseen orbitales d vacíos los cuales pueden utilizarse para formar orbitales híbridos de este tipo. Los arreglos geométricos característicos de los orbitales híbridos están resumidos en la tabla 9.4 ▶.

Resumen de orbitales híbridos

En general, los orbitales híbridos proporcionan un modelo conveniente para utilizar la teoría del enlace de valencia para describir los enlaces covalentes de las moléculas con geometrías que coinciden con las geometrías de dominio de electrones predichas por el modelo RPECV. El concepto de orbitales híbridos tiene un valor de predicción limitado. Sin embargo, cuando conocemos la geometría de dominio de electrones, podemos emplear la hibridación para describir los orbitales atómicos utilizados por el átomo central para formar enlaces.

Los siguientes pasos nos permiten predecir los orbitales híbridos utilizados por un átomo al enlazarse:

1. Represente la *estructura de Lewis* para la molécula o ion.
2. Determine la geometría de dominio de electrones utilizando el *modelo RPECV*.
3. Especifique los *orbitales híbridos* necesarios para acomodar los pares de electrones de acuerdo con su arreglo geométrico (Tabla 9.4).

Estos pasos se ilustran en la figura 9.21 ▼, la cual muestra cómo se determina la hibridación empleada por el N en el NH₃.

▼ **Figura 9.21 Enlaces del NH₃.** Para predecir los orbitales híbridos utilizados por el N en la molécula de NH₃, primero se dibuja la estructura de Lewis, después se utiliza el modelo RPECV para determinar la geometría de dominio de electrones y luego se especifican los orbitales híbridos que corresponden a esa geometría. Éste es básicamente el mismo procedimiento que se sigue para determinar la estructura molecular (Figura 9.6), excepto que nos enfocamos en los orbitales utilizados para formar los enlaces y para mantener los pares no enlazantes.

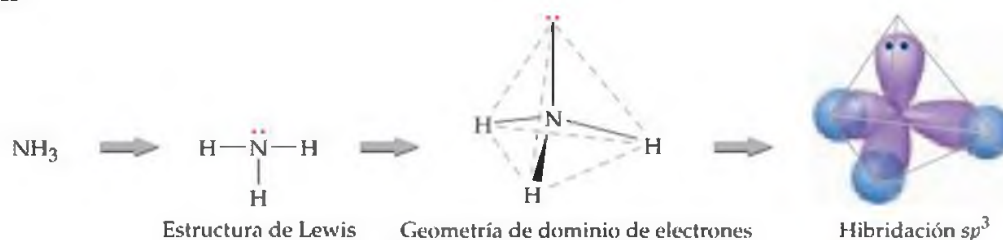
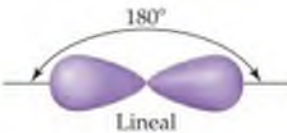
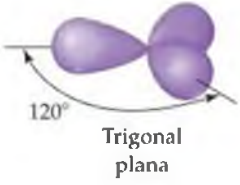
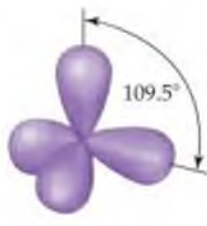
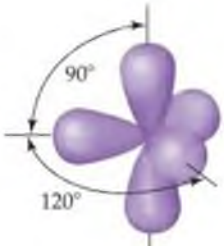
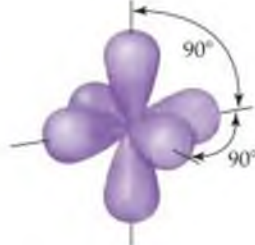


TABLA 9.4 ■ Arreglos geométricos característicos de los conjuntos de orbitales híbridos

Conjunto de orbitales atómicos	Conjunto de orbitales híbridos	Geometría	Ejemplos
s, p	Dos sp	 Lineal	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
s, p, p	Tres sp^2	 Trigonal plana	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Cuatro sp^3	 Tetraédrica	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$
s, p, p, p, d	Cinco sp^3d	 Bipiramidal trigonal	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
s, p, p, p, d, d	Seis sp^3d^2	 Octaédrica	$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

EJERCICIO RESUELTO 9.5 | Hibridación

Indique la hibridación de los orbitales empleados por el átomo central de (a) NH_2^- , (b) SF_4 (vea el Ejercicio resuelto 9.2).

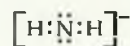
SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con dos fórmulas químicas, una para un anión poliatómico y otra para un compuesto molecular, y se nos pide que describamos el tipo de orbitales híbridos que rodean al átomo central en cada caso.

Estrategia: Para determinar los orbitales híbridos utilizados por un átomo para formar enlaces, debemos conocer la geometría de dominio de electrones alrededor del átomo. Por lo tanto, primero dibujamos la estructura de Lewis para determinar el número de dominios de electrones alrededor del átomo central. La hibridación corresponde al número y geometría del dominio de electrones alrededor del átomo central, según lo predice el modelo RPECV.

Resolución:

(a) La estructura de Lewis del NH_2^- es



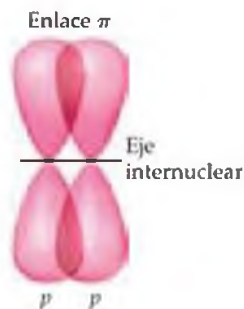
Como hay cuatro dominios de electrones alrededor del N, la geometría de dominio de electrones es tetraédrica. La hibridación que da una geometría de dominio de electrones tetraédrica es la sp^3 (Tabla 9.4). Dos de los orbitales híbridos sp^3 contienen pares de electrones no enlazantes, y los otros dos se utilizan para formar los enlaces con los átomos de hidrógeno.

(b) La estructura de Lewis y la geometría de dominio de electrones del SF_4 aparecen en el Ejercicio resuelto 9.2. El átomo de S tiene cinco dominios de electrones a su alrededor, lo que da origen a una geometría de dominio de electrones bipiramidal trigonal. Con un octeto expandido de 10 electrones, debe utilizarse un orbital d del azufre. La geometría de dominio de electrones bipiramidal trigonal corresponde a la hibridación sp^3d (Tabla 9.4). Uno de los orbitales híbridos que apunta hacia una dirección ecuatorial contiene un par de electrones no enlazantes; los otros cuatro se utilizan para formar los enlaces S—F.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la geometría de dominio de electrones y la hibridación del átomo central de (a) SO_3^{2-} ; (b) SF_6 .

Respuestas: (a) tetraédrica, sp^3 ; (b) octaédrica, sp^3d^2 .



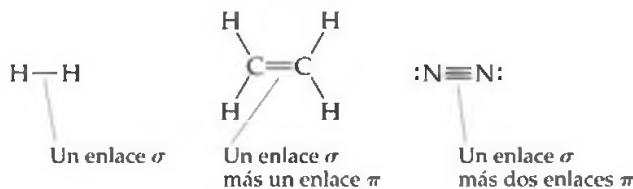
▲ **Figura 9.22 El enlace π .** Cuando dos orbitales p se traslapan de forma lateral, el resultado es un enlace π . Observe que las dos regiones de traslape constituyen un solo enlace π .

9.6 ENLACES MÚLTIPLES

En los enlaces covalentes que hemos considerado hasta este punto, la densidad electrónica está concentrada a lo largo de la línea que conecta a los núcleos (el *eje internuclear*). En otras palabras, la línea que une a los dos núcleos pasa a través del centro de la región de traslape. Estos enlaces se conocen como **enlaces sigma (σ)**. El traslape de dos orbitales s , como en el caso del H_2 [Figura 9.14(a)], el traslape de un orbital s y un p , como en el HCl [Figura 9.14(b)], el traslape entre dos orbitales p , como en el Cl_2 [Figura 9.14(c)] y el traslape de un orbital p con un orbital híbrido sp , como en el BeF_2 (Figura 9.17), son ejemplos de enlaces σ .

Para describir los enlaces múltiples, debemos considerar un segundo tipo de enlace, el cual resulta del traslape entre dos orbitales p orientados perpendicularmente al eje internuclear (Figura 9.22 ◀). Este traslape lateral de los orbitales p produce un **enlace pi (π)**. Un enlace π es un enlace covalente en el que las regiones de traslape se encuentran arriba y abajo del eje internuclear. A diferencia del enlace σ , en un enlace π no hay probabilidad de encontrar al electrón en el eje internuclear. Como los orbitales p en un enlace π se traslapan lateralmente, en lugar de hacerlo directamente uno frente a otro, el traslape total de un enlace π tiende a ser menor que en un enlace σ . Como consecuencia, los enlaces π son generalmente más débiles que los enlaces σ .

En casi todos los casos, los enlaces sencillos son enlaces σ . Un enlace doble consiste en un enlace σ y un enlace π , y un enlace triple consiste en un enlace σ y dos enlaces π :



Para ver cómo se utilizan estos conceptos, considere al etileno (C_2H_4), el cual posee un enlace doble $\text{C}=\text{C}$. Los ángulos de enlace del etileno son de aproximadamente 120° (Figura 9.23 ►), lo que sugiere que cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos sp^2 (Figura 9.18) para formar enlaces σ con el otro carbono y con dos hidrógenos. Debido a que el carbono tiene cuatro electrones de valencia, después de la hibridación sp^2 un electrón de cada uno de los átomos de carbono permanece en el orbital $2p$ no hibridado. El orbital $2p$ no hibridado se encuentra directamente perpendicular al plano que contiene a los tres orbitales híbridos sp^2 .

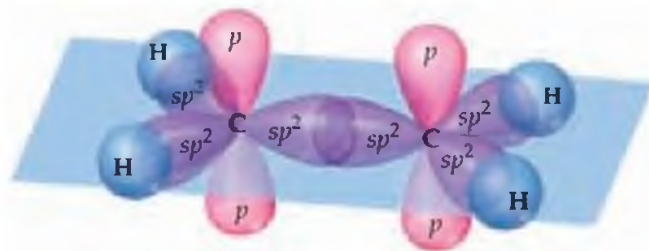
Cada orbital híbrido sp^2 de un átomo de carbono contiene un electrón. La figura 9.24 ► muestra cómo se forman los cuatro enlaces σ $\text{C}-\text{C}$ mediante el traslape de los orbitales híbridos sp^2 del C con los orbitales $1s$ de cada átomo de H. Utilizamos ocho electrones para formar estos cuatro enlaces de pares de electrones. El enlace σ $\text{C}-\text{C}$ se forma mediante el traslape de dos orbitales híbridos sp^2 , uno en cada átomo de carbono, y requiere dos electrones más. Entonces, 10 de los 12 electrones de valencia de la molécula C_2H_4 se utilizan para formar cinco enlaces σ .

Los dos electrones de valencia restantes residen en los orbitales $2p$ no hibridados, un electrón en cada átomo de carbono. Estos dos orbitales $2p$ pueden traslaparse entre sí de forma lateral, como muestra la figura 9.25 ▼. La densidad electrónica resultante se concentra arriba y abajo del eje de enlace $\text{C}-\text{C}$, lo que significa que éste es un enlace π (Figura 9.22). Por lo tanto, el enlace doble $\text{C}=\text{C}$ del etileno consiste en un enlace σ y un enlace π .

Aunque de manera experimental no podemos observar directamente un enlace π (todo lo que podemos ver son las posiciones de los átomos), la estructura del etileno proporciona una gran evidencia de su presencia. Primero, la longitud del enlace $\text{C}-\text{C}$ en el etileno ($1.34 \text{ \AA}$) es mucho más corta que en compuestos con enlaces sencillos $\text{C}-\text{C}$ ($1.54 \text{ \AA}$), lo que es consistente con la presencia de un enlace doble más fuerte $\text{C}=\text{C}$. Segundo, los seis átomos del C_2H_4 se encuentran en el mismo plano. Los orbitales $2p$ que forman el enlace π pueden lograr un buen traslape sólo cuando los dos fragmentos CH_2 se encuentran en el mismo plano. Si no estuviera presente el enlace π , no habría razón alguna para que los dos fragmentos CH_2 del etileno estuvieran en el mismo plano. Como los enlaces π requieren que partes de una molécula sean planas, pueden provocar rigidez en las moléculas.



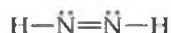
▲ **Figura 9.23 Geometría molecular del etileno.** El etileno, C_2H_4 , tiene un enlace σ $\text{C}-\text{C}$, y un enlace π $\text{C}-\text{C}$.



▲ **Figura 9.24 Hibridación en el etileno.** La estructura del enlace σ se forma a partir de orbitales híbridos sp^2 de los átomos de carbono. Los orbitales $2p$ no hibridados de los átomos de C se utilizan para formar un enlace π .

PIÉNSELO UN POCO

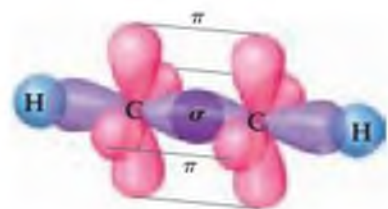
La molécula llamada *diacina* tiene la fórmula N_2H_2 , y la estructura de Lewis



¿Esperaría que la diacina fuera una molécula lineal (los cuatro átomos en la misma línea)? Si no es así, ¿esperaría que la molécula fuera plana (los cuatro átomos en el mismo plano)?



▲ **Figura 9.25 El enlace π del etileno.** Los orbitales $2p$ no hibridados de cada átomo de C se traslapan para formar un enlace π . La densidad electrónica del enlace π se encuentra arriba y abajo del eje de enlace, mientras que en los enlaces σ la densidad electrónica se encuentra directamente a lo largo de los ejes de enlace. Como vimos en la figura 9.22, los dos lóbulos constituyen un enlace π .



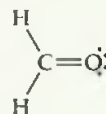
▲ **Figura 9.26** Formación de dos enlaces π . En el acetileno, C_2H_2 , el traslape de dos conjuntos de orbitales $2p$ no hibridados de carbono da lugar a la formación de dos enlaces π .

Los enlaces triples también pueden explicarse utilizando orbitales híbridos. Por ejemplo, el acetileno (C_2H_2) es una molécula lineal que contiene un enlace triple: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. La geometría lineal sugiere que cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos sp para formar enlaces σ con el otro carbono y un hidrógeno. Entonces, cada átomo de carbono tiene dos orbitales restantes $2p$ no hibridados con ángulos rectos entre sí y entre el eje del conjunto de orbitales híbridos sp (Figura 9.26 ◀). Estos orbitales p se traslapan para formar un par de enlaces π . Por lo tanto, el enlace triple del acetileno consiste en un enlace σ y dos enlaces π .

Aunque es posible formar enlaces π a partir de orbitales d , los únicos enlaces π que consideraremos son los formados por el traslape de orbitales p . Estos enlaces π pueden formarse sólo si hay orbitales p no hibridados en los átomos enlazados. Por lo tanto, sólo los átomos que tienen hibridaciones sp o sp^2 pueden involucrarse en tales enlaces π . Además, los enlaces dobles y triples (y por lo tanto los enlaces π) son más comunes en moléculas formadas por átomos pequeños del segundo periodo, especialmente el C, N y O. Los átomos más grandes, como el S, P y Si, forman enlaces π con menos facilidad.

■ EJERCICIO RESUELTO 9.6 Descripción de los enlaces σ y π de una molécula

El formaldehído tiene la estructura de Lewis



Describe cómo se forman los enlaces del formaldehído, en términos de los traslapes de orbitales hibridados y no hibridados apropiados.

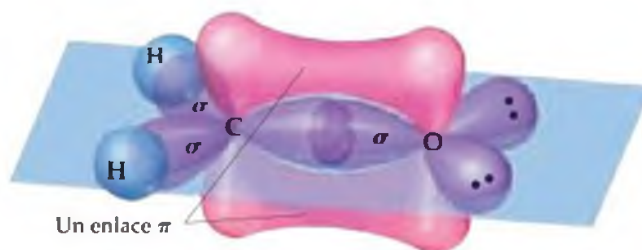
SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide describir los enlaces del formaldehído en términos de traslapes de orbitales.

Estrategia: Los enlaces sencillos serán del tipo σ , y los enlaces dobles consistirán en un enlace σ y un enlace π . La manera en que se forman estos enlaces puede deducirse de la geometría de la molécula, la cual predcimos utilizando el modelo RPECV.

Resolución: El átomo de C tiene tres dominios de electrones a su alrededor, lo cual sugiere una geometría trigonal plana con ángulos de enlace de alrededor de 120° . Esta geometría implica orbitales híbridos sp^2 del C (Tabla 9.4). Estos híbridos se utilizan para formar los dos enlaces σ C—H y un enlace σ C—O con el C. Queda un orbital $2p$ no híbrido del carbono, perpendicular al plano de los tres híbridos sp^2 .

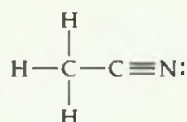
El átomo de O también tiene tres dominios de electrones a su alrededor, por lo que asumiremos también una hibridación sp^2 . Uno de estos híbridos participa en el enlace σ C—O, mientras que los otros dos híbridos contienen los dos pares de electrones no enlazantes del átomo de O. Por lo tanto, al igual que el átomo de C, el átomo de O tiene un orbital $2p$ no hibridados que es perpendicular al plano de la molécula. Los orbitales $2p$ no hibridados de los átomos de C y O se traslapan para formar un enlace π C—O, como ilustra la figura 9.27 ▼.



▲ **Figura 9.27** Formación de los enlaces σ y π del formaldehído, H_2CO .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la molécula de acetonitrilo:



(a) Prediga los ángulos de enlace alrededor de cada átomo de carbono; (b) describa la hibridación en cada uno de los átomos de carbono; (c) determine el número total de enlaces σ y π de la molécula.

Respuestas: (a) aproximadamente 109° alrededor del C izquierdo y 180° alrededor del C derecho; (b) sp^3 , sp ; (c) cinco enlaces σ y dos enlaces π .

Estructuras de resonancia, deslocalización y enlaces π

En las moléculas que hemos explicado hasta el momento en esta sección, los electrones enlazantes están *localizados*. Con esto queremos decir que los electrones σ y π están asociados totalmente con los dos átomos que forman el enlace. Sin embargo, en muchas moléculas, no podemos describir en forma adecuada los enlaces como si estuvieran completamente localizados. Esta situación se presenta sobre todo en moléculas que tienen dos o más estructuras de resonancia que involucren enlaces π .

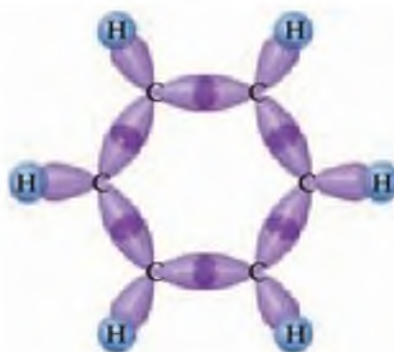
Una molécula que no puede describirse con enlaces localizados π es el benceno (C_6H_6), el cual tiene dos estructuras de resonancia:  (Sección 8.6)



Para describir los enlaces del benceno utilizando orbitales híbridos, primero elegimos un esquema de hibridación consistente con la geometría de la molécula. Debido a que cada átomo de carbono está rodeado por tres átomos con ángulos de 120° , el conjunto adecuado de híbridos es el sp^2 . Se forman seis enlaces σ C—C localizados y seis enlaces σ C—H localizados a partir de los orbitales híbridos sp^2 , como muestra la figura 9.28(a) . Esto deja un orbital $2p$ en cada carbono, orientado perpendicularmente al plano de la molécula. Esta situación es muy parecida a la del etileno, excepto que ahora tenemos seis orbitales $2p$ del carbono distribuidos en un anillo [Figura 9.28(b)]. Cada uno de los orbitales $2p$ no hibridados es ocupado por un electrón, lo que da un total de seis electrones para aportarlos en la formación de los enlaces π .

Podríamos visualizar el uso de los orbitales $2p$ no hibridados del benceno para formar los tres enlaces π localizados. Como muestra la figura 9.29(a)  y (b), hay dos formas equivalentes de formar estos enlaces localizados, y cada una corresponde a una de las estructuras de resonancia de la molécula. Una representación que refleja *ambas* estructuras de resonancia tiene los seis electrones π “distribuidos”

▼ Figura 9.28 Redes de enlaces σ y π en el benceno, C_6H_6 . (a) Los enlaces σ C—C y C—H se encuentran en el plano de la molécula y se forman utilizando los orbitales híbridos sp^2 del carbono. (b) Cada átomo de carbono tiene un orbital $2p$ no hibridado que se encuentra perpendicular al plano molecular. Estos seis orbitales $2p$ forman los orbitales π del benceno.

(a) Enlaces σ (b) Orbitales atómicos $2p$ (a) Enlaces π localizados(b) Enlaces π localizados(c) Enlaces π deslocalizados

◀ Figura 9.29 Enlaces π deslocalizados. Los seis orbitales $2p$ del benceno, mostrados en la figura 9.28(b), pueden utilizarse para formar enlaces π C—C. (a, b) Dos maneras equivalentes de formar enlaces π localizados. Estos enlaces π corresponden a las dos estructuras de resonancia del benceno. (c) Una representación de cómo se distribuyen, o deslocalizan, los tres enlaces π C—C entre los seis átomos de C.

entre los seis átomos de carbono, como muestra la figura 9.29(c). Observe cómo esta figura corresponde al dibujo de un “círculo dentro de un hexágono” que con frecuencia utilizamos para representar al benceno. Este modelo da lugar a la descripción de cada enlace carbono-carbono como si tuviera longitudes de enlace idénticas, las cuales se encuentran entre la longitud de un enlace sencillo C—C (1.54 Å) y la longitud de un enlace doble C=C (1.34 Å), lo que es consistente con las longitudes de enlace observadas en el benceno (1.40 Å).

Como no podemos describir los enlaces π del benceno como enlaces de pares de electrones individuales entre átomos vecinos, decimos que los enlaces π están **deslocalizados** entre los seis átomos de carbono. La deslocalización de los electrones en sus enlaces π da al benceno una estabilidad especial, como veremos en la sección 25.3. La deslocalización de los enlaces π también es responsable del color de muchas moléculas orgánicas. Un punto final que es importante recordar acerca de los enlaces π deslocalizados es la restricción que imponen en la geometría de una molécula. Para un traslape óptimo de los orbitales p no hibridados, todos los átomos involucrados en la red de enlaces π deslocalizados deben estar en el mismo plano. Esta ubicación imparte cierta rigidez en la molécula, la cual está ausente en moléculas que sólo contienen enlaces σ (vea el recuadro “La química y la vida”, sobre la vista). Si toma un curso de química orgánica, verá muchos ejemplos de cómo la deslocalización de los electrones influye en las propiedades de las moléculas orgánicas.

■ EJERCICIO RESUELTO 9.7 Enlaces deslocalizados

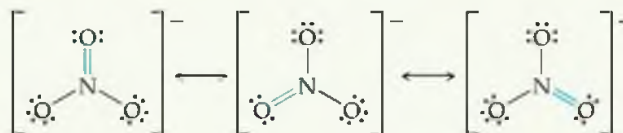
Describe los enlaces del ion nitrato, NO_3^- . ¿Este ion tiene enlaces π deslocalizados?

SOLUCIÓN

Análisis: Dada la fórmula química de un anión poliatómico, se nos pide describir sus enlaces y determinar si el ion tiene enlaces π deslocalizados.

Estrategia: Nuestro primer paso para describir los enlaces del NO_3^- es construir estructuras de Lewis apropiadas. Si hay varias estructuras de resonancia que involucran la colocación de enlaces dobles en diferentes posiciones, eso sugiere que la componente π de los enlaces dobles está deslocalizada.

Resolución: En la sección 8.6 vimos que el NO_3^- tiene tres estructuras de resonancia:



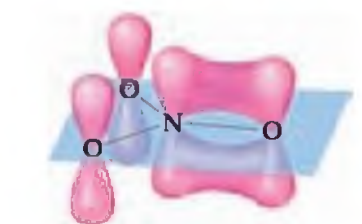
En cada una de estas estructuras, la geometría de dominio de electrones del nitrógeno es trigonal plana, lo que implica una hibridación sp^2 del átomo de N. Los orbitales híbridos sp^2 se utilizan para formar los tres enlaces σ N—O que están presentes en cada una de las estructuras de resonancia.

El orbital $2p$ no hibridado del átomo de N puede utilizarse para formar enlaces π . Para cualquiera de las tres estructuras de resonancia mostradas, podríamos imaginar un solo enlace π N—O localizado formado por el traslape del orbital $2p$ no hibridado del N y un orbital $2p$ de uno de los átomos de O, como muestra la figura 9.30(a) ◀. Sin embargo, como cada estructura de resonancia contribuye igualmente a la estructura observada del NO_3^- , representamos el enlace π como extendido, o deslocalizado, sobre los tres enlaces N—O, como vemos en la figura 9.30(b).

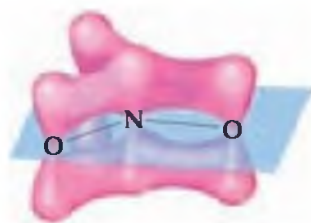
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de las siguientes moléculas o iones presentará enlaces deslocalizados: SO_2 , SO_3^{2-} , H_2CO , O_3 , NH_4^+ ?

Respuestas: El SO_2 y el O_3 , según indica la presencia de dos o más estructuras de resonancia involucran enlaces π en cada una de estas moléculas.



(a) Enlace π N—O en una de las estructuras de resonancia del NO_3^- .



(b) Deslocalización de los enlaces π en el ion NO_3^- .

▲ **Figura 9.30** Enlaces π localizados y deslocalizados del NO_3^- .

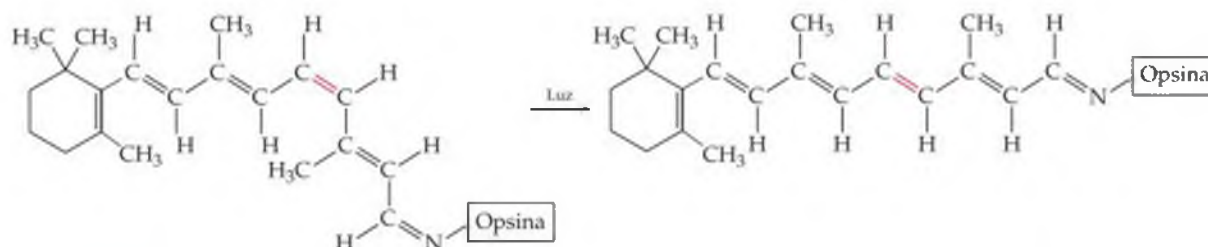
En años recientes, los científicos comenzaron a entender la compleja química de la vista. La vista comienza cuando incide luz a la lente del ojo sobre la retina, la capa de células que reviste el interior del globo ocular. La retina contiene células *fotorreceptoras* llamadas bastones y conos (Figura 9.31 ▼). La retina humana contiene alrededor de 3 millones de conos y 100 millones de bastones. Los bastones son sensibles a la luz tenue y se utilizan en la visión nocturna. Los conos son sensibles a los colores. Las puntas de los bastones y los conos contienen una molécula llamada *rodopsina*. Esta consiste en una proteína llamada *opsina*, unida a un pigmento de color púrpura rojizo llamado *retinal*. Los cambios estructurales alrededor de un enlace doble de la parte retinal de la molécula desencadenan una serie de reacciones químicas que dan como resultado la vista.

Los enlaces dobles entre los átomos son más fuertes que los enlaces sencillos entre los mismos átomos (Tabla 8.4). Por ejemplo, un enlace doble $C=C$ es más fuerte (614 kJ/mol) que un enlace sencillo $C-C$ (384 kJ/mol), aunque no es el doble de fuerte. Nuestras recientes explicaciones nos permiten apreciar otro aspecto de los enlaces dobles: la inflexibilidad o rigidez que imparten en las moléculas.

Imagine que toma el grupo $-CH_2$ del la molécula del etileno y lo gira con respecto al otro grupo $-CH_2$, como se aprecia en la



▲ **Figura 9.31 Al interior del ojo.** Micrografía electrónica de escaneo, resaltada con colores, que muestra los bastones (amarillo) y los conos (azul) en la retina del ojo humano.



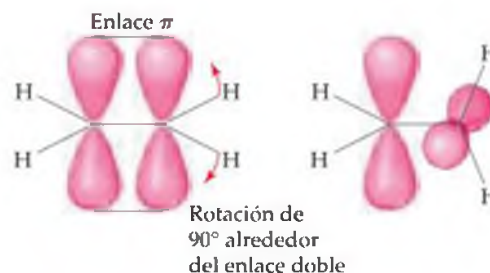
▲ **Figura 9.33 La base química de la vista.** Cuando la rodopsina absorbe luz visible, el componente π del enlace doble que aparece en rojo se rompe y permite la rotación que produce un cambio en la geometría molecular.

figura 9.32 ▼. Esta rotación destruye el traslape de los orbitales p , y rompe el enlace π , un proceso que requiere una energía considerable. Entonces, la presencia de un enlace doble restringe la rotación de los enlaces de una molécula. En contraste, las moléculas pueden girar casi libremente alrededor del eje de enlace en los enlaces sencillos (σ), ya que este movimiento no tiene efecto alguno sobre el traslape de los orbitales de un enlace σ . Esta rotación permite a las moléculas con enlaces sencillos torcerse y plegarse casi como si sus átomos estuvieran unidos con pernos.

Nuestra vista depende de la rigidez de los enlaces dobles del retinal. En su forma normal, el retinal se mantiene rígido por sus enlaces dobles, como muestra la parte izquierda de la figura 9.33 ▼. La luz que entra al ojo es absorbida por la rodopsina, y la energía se utiliza para romper la parte del enlace π del enlace doble indicado. Después la molécula gira alrededor de este enlace, y cambia su geometría. El retinal entonces se separa de la opsina, y desencadena las reacciones que producen un impulso nervioso que el cerebro interpreta como la sensación de ver. Basta con que que reaccionen de esta forma Se necesitan tan sólo cinco moléculas muy cercanas entre sí para producir la sensación de ver. Así, que sólo se necesitan cinco fotones de luz para estimular al ojo.

El retinal poco a poco regresa a su forma original y se vuelve a unir a la opsina. La lentitud de este proceso nos ayuda a explicar por qué la luz intensa ocasiona ceguera temporal. La luz ocasiona que todo el retinal se separe de la opsina, de tal manera que no quedan más moléculas que absorban la luz.

Ejercicios relacionados: 9.99 y 9.100.



▲ **Figura 9.32 Rotación alrededor del enlace doble carbono-carbono en el etileno.** El traslape de los orbitales p que forman el enlace π se pierde durante la rotación. Por esta razón, la rotación alrededor de los enlaces dobles requiere la absorción de energía.

Conclusiones generales

De acuerdo con los ejemplos que hemos visto, podemos sacar algunas conclusiones útiles para utilizar el concepto de los orbitales híbridos en la descripción de las estructuras moleculares:

1. Cada par de átomos enlazados comparte uno o más pares de electrones. Las líneas que dibujamos en las estructuras de Lewis representan dos electrones cada una. En todo enlace, al menos un par de electrones se localiza en el espacio que se encuentra entre los átomos de un enlace σ . El conjunto adecuado de orbitales híbridos utilizado para formar los enlaces σ entre un átomo y sus vecinos está determinado por la geometría observada de la molécula. La correlación entre el conjunto de orbitales híbridos y la geometría alrededor de un átomo se da en la tabla 9.4.
2. Los electrones de los enlaces σ se localizan en la región entre los dos átomos enlazados y no contribuyen de forma significativa al enlace entre otros dos átomos cualesquiera.
3. Cuando los átomos comparten más de un par de electrones, un par se utiliza para formar un enlace σ ; los pares adicionales forman enlaces π . Los centros de densidad de carga de un enlace π se encuentran arriba y abajo del eje internuclear.
4. Las moléculas con dos o más estructuras de resonancia pueden tener enlaces π que se extiendan sobre más de dos átomos enlazados. Los electrones de los enlaces π que se extienden sobre más de dos átomos, están deslocalizados.

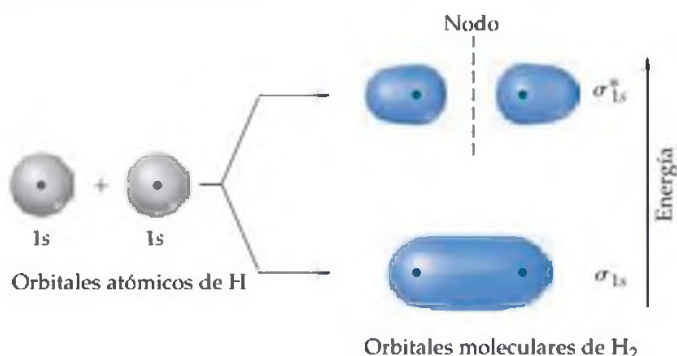
9.7 ORBITALES MOLECULARES

La teoría del enlace de valencia y los orbitales híbridos nos permiten pasar de una forma sencilla de las estructuras de Lewis a una racionalización de las geometrías de las moléculas observadas, en términos de orbitales atómicos. Por ejemplo, podemos utilizar esta teoría para comprender por qué el metano tiene la fórmula CH_4 ; cómo se utilizan los orbitales atómicos del carbono y del hidrógeno para formar enlaces de pares de electrones, y por qué el arreglo de los enlaces C—H alrededor del carbono central es tetraédrico. Sin embargo, este modelo no explica todos los aspectos de los enlaces. Por ejemplo, no puede describir los estados excitados de las moléculas, los cuales debemos comprender para explicar cómo es que las moléculas absorben luz, lo que les da color.

Algunos aspectos de los enlaces se explican mejor a través de un modelo más sofisticado, llamado **teoría del orbital molecular**. En el capítulo 6, vimos que los electrones de los átomos pueden describirse como funciones de onda, las cuales llamamos orbitales atómicos. De forma similar, la teoría del orbital molecular describe a los electrones de las moléculas utilizando funciones de onda específicas llamadas **orbitales moleculares**. Los químicos utilizan la abreviatura OM para hacer referencia a un orbital molecular.

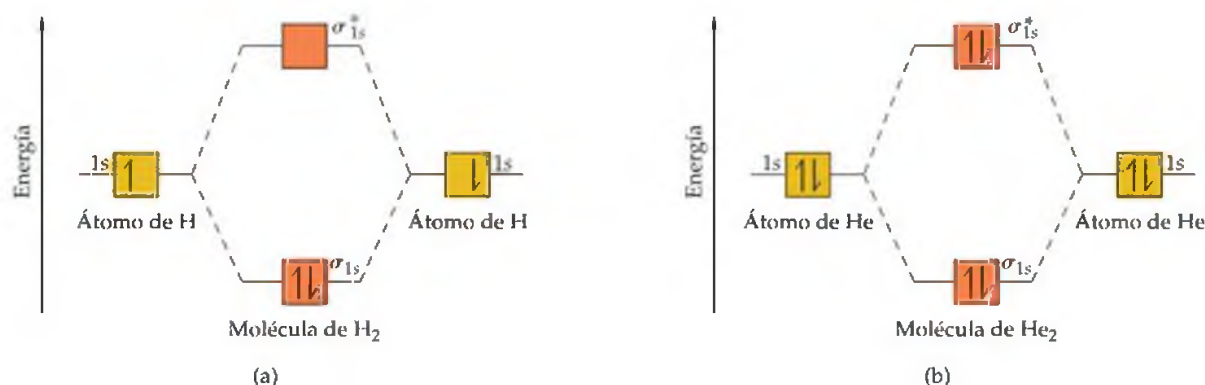
Los orbitales moleculares presentan muchas de las mismas características de los orbitales atómicos. Por ejemplo, un OM puede contener un máximo de dos electrones (con espines opuestos), tiene una energía definida, y podemos visualizar su distribución de densidad electrónica utilizando una representación de contorno, como lo hicimos cuando explicamos los orbitales atómicos. Sin embargo, a diferencia de los orbitales atómicos, los OM están asociados con la molécula entera, no a un solo átomo.

▼ **Figura 9.34 Orbitales moleculares del H_2 .** La combinación de dos orbitales atómicos $1s$ del H forman dos orbitales moleculares (OM) de H_2 . En el OM de enlace, σ_{1s} , los orbitales atómicos se combinan de manera constructiva, dando lugar a una acumulación de la densidad electrónica entre los núcleos. En el OM de antienlace, σ_{1s}^* , los orbitales se combinan de manera destructiva en la región de enlace. Observe que el OM σ_{1s}^* tiene un nodo entre los dos núcleos.



La molécula de hidrógeno

Para comprender el método seguido por la teoría del OM, comenzaremos con la molécula más sencilla: la molécula de hidrógeno, H_2 . Utilizaremos los dos orbitales atómicos $1s$ (uno de cada átomo de H) para “construir” los orbitales moleculares de la molécula H_2 . Siempre que se traslapan dos orbitales atómicos, se forman dos orbitales moleculares. Así, el traslape de los orbitales $1s$ de los dos átomos de hidrógeno para formar H_2 produce dos OM (Figura 9.34 ◀). Uno de los orbitales moleculares tiene un estado de menor energía que los dos orbitales atómicos de los que se formó; el otro orbital molecular tiene un estado de mayor energía.



▲ **Figura 9.35 Diagramas de niveles de energía para el H_2 y el He_2 .** (a) Los dos electrones de la molécula de H_2 ocupan el OM de enlace σ_{1s} . (b) En la molécula (hipotética) de He_2 , tanto el OM de enlace σ_{1s} , como el OM de antienlace σ_{1s}^* están ocupados por dos electrones.

El OM de menor energía del H_2 concentra la densidad electrónica entre los dos núcleos de hidrógeno y se conoce como **orbital molecular de enlace**. Este orbital molecular con forma de salchicha es el resultado de la suma de los dos orbitales atómicos, de tal forma que las funciones de onda de los orbitales atómicos se combinan en la región que se encuentra entre los dos núcleos. Como un electrón de este OM es atraído por ambos núcleos, el electrón es más estable (tiene menor energía) que cuando está en el orbital atómico $1s$ de un átomo de hidrógeno aislado. Además, como este OM de enlace concentra la densidad electrónica entre los núcleos, mantiene unidos a los átomos en un enlace covalente.

El OM de mayor energía de la figura 9.34 tiene muy poca densidad electrónica entre los núcleos y es conocido como **orbital molecular de antienlace**. En lugar de combinarse en la región entre los núcleos, las funciones de onda de los orbitales atómicos se cancelan entre sí en esta región, y dejan la mayor densidad electrónica en los lados opuestos de los núcleos. De este modo, este OM excluye a los electrones de la región precisa en la que se debe formar un enlace. Un electrón de este OM es repelido de la región de enlace y es, por lo tanto, menos estable (tiene mayor energía) que cuando está en el orbital atómico $1s$ de un átomo de hidrógeno.

La densidad electrónica tanto en el OM de enlace como en el OM de antienlace del H_2 se centra alrededor del eje internuclear. Los OM de este tipo se conocen como **orbitales moleculares sigma (σ)** (por la analogía con los enlaces σ que definimos en la sección 9.6). El OM de enlace sigma del H_2 se denota como σ_{1s} ; el subíndice indica que el OM se forma a partir de dos orbitales $1s$. El OM de antienlace sigma del H_2 se denota como σ_{1s}^* ; el asterisco denota que el OM es de antienlace.

La interacción entre dos orbitales atómicos $1s$ y los orbitales moleculares que resultan pueden representarse por medio de un **diagrama de niveles de energía** (también conocido como **diagrama de orbitales moleculares**), como los que aparecen en la figura 9.35▲. En dichos diagramas muestran los orbitales atómicos que interactúan en las columnas de la izquierda y de la derecha, y a los OM en la columna de en medio muestra. Observe que el orbital molecular de enlace, σ_{1s} , tiene menos energía que los orbitales atómicos $1s$, mientras que el orbital de antienlace, σ_{1s}^* , tiene más energía que los orbitales $1s$. Al igual que los orbitales atómicos, cada OM puede dar cabida a dos electrones con sus espines apareados (principio de exclusión de Pauli). ∞ (Sección 6.7) El diagrama de orbitales moleculares de la molécula de H_2 aparece en la figura 9.35(a). Cada átomo de H aporta un electrón a la molécula, por lo que hay dos electrones en el H_2 . Estos dos electrones ocupan el OM de enlace (σ_{1s}) de menor energía, y sus espines están apareados. Los electrones que ocupan un orbital molecular de enlace se conocen como *electrones de enlace*. Como el OM σ_{1s} tiene menos energía que los orbitales atómicos $1s$ aislados, la molécula de H_2 es más estable que los dos átomos de H separados. Por analogía con las configuraciones electrónicas atómicas, las configuraciones electrónicas de las moléculas también pueden escribirse con superíndices para indicar la ocupación de electrones. Entonces, la configuración electrónica del H_2 es σ_{1s}^2 .

En contraste, la molécula hipotética de He_2 requiere cuatro electrones para llenar sus orbitales moleculares, como en la figura 9.35(b). Como sólo se pueden colocar dos electrones en el OM σ_{1s} , los otros dos electrones deberán colocarse en el OM σ_{1s}^* . La configuración electrónica del He_2 es $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$. La disminución de energía de los dos electrones en el OM de enlace se contrarresta con el aumento de energía de los dos electrones en el OM* de antienlace. De este modo, el He_2 es una molécula inestable. La teoría del orbital molecular predice correctamente que el hidrógeno forma moléculas diatómicas, pero el helio no.

Orden de enlace

En la teoría del orbital molecular la estabilidad de un enlace covalente se relaciona con su **orden de enlace**, el cual se define como la mitad de la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}(\text{núm. de electrones de enlace} - \text{núm. de electrones de antienlace})$$

Dividimos entre dos la diferencia porque se considera que los enlaces se forman por pares de electrones. *Un orden de enlace de 1 representa un enlace sencillo, un orden de enlace de 2 representa un enlace doble y un orden de enlace de 3 representa un enlace triple.* Como la teoría de OM también trata a moléculas que contienen un número impar de electrones, son posibles los órdenes de enlace $1/2$, $3/2$ o $5/2$.

Como el H_2 tiene dos electrones de enlace y ninguno de antienlace [Figura 9.35(a)], tiene un orden de enlace de 1. Debido a que el He_2 tiene dos electrones de enlace y dos electrones de antienlace [Figura 9.35(b)], tiene un orden de enlace de 0. Un orden de enlace de 0 significa que no existe el enlace.

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que se utiliza luz para excitar uno de los electrones de la molécula de H_2 de un OM σ_{1s} a un OM σ_{1s}^* . ¿Esperaría que los átomos de H permanecieran unidos entre sí, o que la molécula se separara?

EJERCICIO RESUELTO 9.8 | Orden de enlace

¿Cuál es el orden de enlace del ion He_2^+ ? ¿Esperaría que este ion fuera estable con respecto al átomo de He y al ion He^+ por separado?

SOLUCIÓN

Análisis: Determinaremos el orden de enlace para el ion He_2^+ y lo utilizaremos para predecir si el ion es estable.

Estrategia: Para determinar el orden de enlace, debemos determinar el número de electrones en la molécula y cómo estos electrones ocupan los OM disponibles. Los electrones de valencia del He se encuentran en el orbital $1s$, y los orbitales $1s$ se combinan para dar un diagrama de OM como el del H_2 o el He_2 (Figura 9.35). Si el orden de enlace es mayor que 0, esperamos que exista un enlace, y el ion será estable.

Resolución: El diagrama de niveles de energía para el ion He_2^+ aparece en la figura 9.36. Este ion tiene tres electrones. Dos están ubicados en el orbital de enlace, y el tercero en el orbital de antienlace. Entonces, el orden de enlace es

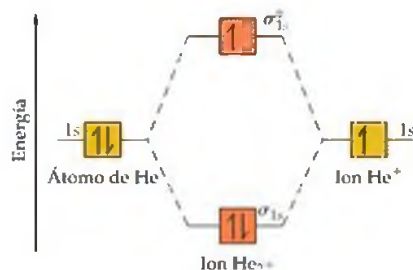
$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$$

Como el orden de enlace es mayor que 0, predecimos que el ion He_2^+ será estable con respecto al átomo de He y al ion He^+ por separado. La formación de He_2^+ en fase gaseosa se ha demostrado en experimentos de laboratorio.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Determine el orden de enlace del ion H_2^- .

Respuestas: $\frac{1}{2}$.



▲ **Figura 9.36** Diagrama de niveles de energía para el ion He_2^+ .

**De hecho, los OM de antienlace resultan ligeramente más desfavorables que lo favorable que resultan los OM de enlace. Así, siempre que exista un número igual de electrones en los orbitales de enlace y en los de antienlace, la energía de la molécula es ligeramente más elevada que la de los átomos por separado, y no se forma el enlace.*

9.8 MOLÉCULAS DIATÓMICAS DEL SEGUNDO PERIODO

Así como tratamos el enlace del H_2 utilizando la teoría del orbital molecular, podemos considerar la descripción de OM de otras moléculas diatómicas. En un principio restringimos nuestra explicación a moléculas diatómicas *homonucleares* (aquellas compuestas por dos átomos idénticos) de elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Como veremos, el procedimiento para determinar la distribución de electrones en estas moléculas es muy parecido al que utilizamos para el H_2 .

Los átomos del segundo periodo tienen orbitales de valencia $2s$ y $2p$, y debemos considerar cómo interactúan para formar orbitales moleculares OM. Las siguientes reglas resumen algunos de los principios que rigen la formación de OM y la manera como se distribuyen en ellos los electrones:

1. El número de OMs formados es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Los orbitales atómicos se combinan de forma más eficaz con otros orbitales atómicos de energía similar.
3. La eficacia con que se combinan dos orbitales atómicos es proporcional a su traslape. Es decir, conforme aumenta el traslape, la energía del OM de enlace disminuye y la energía del OM de antienlace aumenta.
4. Cada OM puede dar cabida, a cuando más, dos electrones con sus espines apareados (principio de exclusión de Pauli).
5. Cuando se ocupan los OMs con la misma energía, un electrón entra en cada orbital (con el mismo espín) antes de que ocurra el apareamiento de espines (regla de Hund).

Orbitales moleculares para Li_2 y Be_2

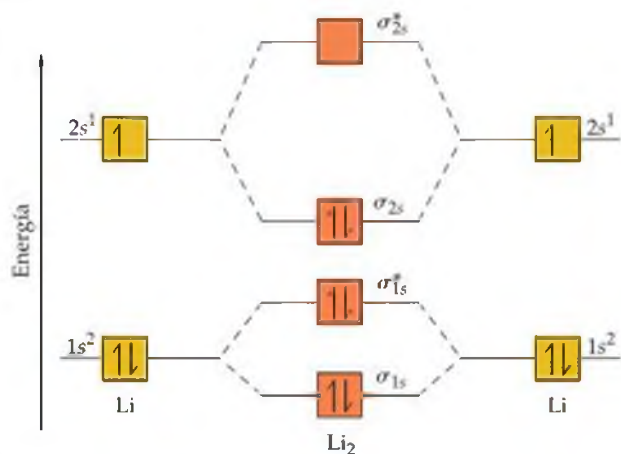
El litio, el primer elemento del segundo periodo, tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^1$. Cuando el litio metálico se calienta por arriba de su punto de ebullición ($1342^\circ C$), las moléculas de Li_2 se encuentran en la fase de vapor. La estructura de Lewis para Li_2 indica un enlace sencillo $Li-Li$. Ahora utilizaremos OMs para describir el enlace de Li_2 .

Como los orbitales $1s$ y $2s$ del Li son muy diferentes en energía, podemos asumir que el orbital $1s$ de un átomo de Li interactúa sólo con el orbital $1s$ del otro átomo (regla 2). Asimismo, los orbitales $2s$ sólo interactúan entre sí. El diagrama de niveles de energía resultante aparece en la figura 9.37. Observe que la combinación de cuatro orbitales atómicos produce cuatro OMs (regla 1).

Los orbitales $1s$ del Li se combinan para formar OMs de enlace σ_{1s} y de antienlace σ_{1s}^* , como lo hicieron en el caso del H_2 . Los orbitales $2s$ interactúan entre sí exactamente de la misma forma, y producen OMs de enlace (σ_{2s}) y de antienlace (σ_{2s}^*). Como los orbitales $2s$ del Li se extienden más lejos del núcleo, en comparación con los orbitales $1s$, los orbitales $2s$ se traslapan de forma más eficaz. Como resultado, la separación de energía entre los orbitales σ_{2s} y σ_{2s}^* es mayor que para los OMs basados en $1s$. Sin embargo, la energía de los orbitales $1s$ del Li es tan baja, con respecto a la de los orbitales $2s$, que incluso la energía del OM de antienlace σ_{1s}^* es todavía más baja que la del OM de enlace σ_{2s} .

Cada átomo de Li tiene tres electrones, por lo que se deben colocar seis electrones en los OMs del Li_2 . Como vemos en la figura 9.37, estos electrones ocupan los OMs σ_{1s} , σ_{1s}^* y σ_{2s} , cada uno con dos electrones. Hay cuatro electrones en los orbitales de enlace y dos en los orbitales de antienlace, por lo que el orden de enlace es igual a $\frac{1}{2}(4 - 2) = 1$. La molécula tiene un enlace sencillo, lo que concuerda con su estructura de Lewis.

Debido a que tanto los OMs σ_{1s} como el σ_{1s}^* del Li_2 están completamente llenos, los orbitales $1s$ prácticamente no contribuyen con el enlace. El enlace sencillo del Li_2 se debe en esencia a la interacción de los orbitales de valencia $2s$ de los átomos de Li.



▲ Figura 9.37 Diagrama de niveles de energía para la molécula de Li_2 .

Este ejemplo ilustra la regla general de que los *electrones internos por lo general no contribuyen mucho a los enlaces en la formación de la molécula*. La regla es equivalente a utilizar sólo a los electrones de valencia cuando representamos estructuras de Lewis. Por lo tanto, no es necesario considerar más a los orbitales $1s$ cuando expliquemos las demás moléculas diatómicas del segundo periodo.

La descripción de OMs del Be_2 se puede obtener fácilmente a partir del diagrama de niveles de energía del Li_2 . Cada átomo de Be tiene cuatro electrones ($1s^2 2s^2$), así que es preciso colocar ocho electrones en los orbitales moleculares. Por tanto, llenamos por completo los OMs σ_{1s} , σ_{1s}^* , σ_{2s} y σ_{2s}^* . Tenemos un número igual de electrones de enlace y de antienlace, por lo que el orden de enlace es igual a 0. De acuerdo con este análisis, Be_2 no existe.

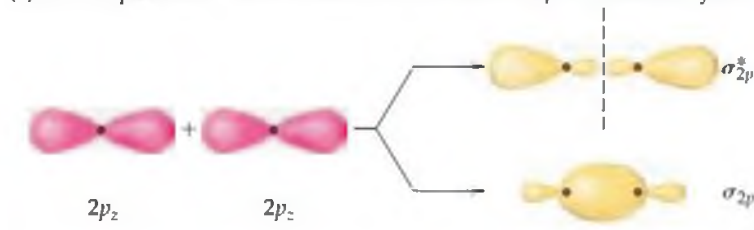
PIÉNSELO UN POCO

¿Esperaría que el Be_2^+ fuera un ion estable?

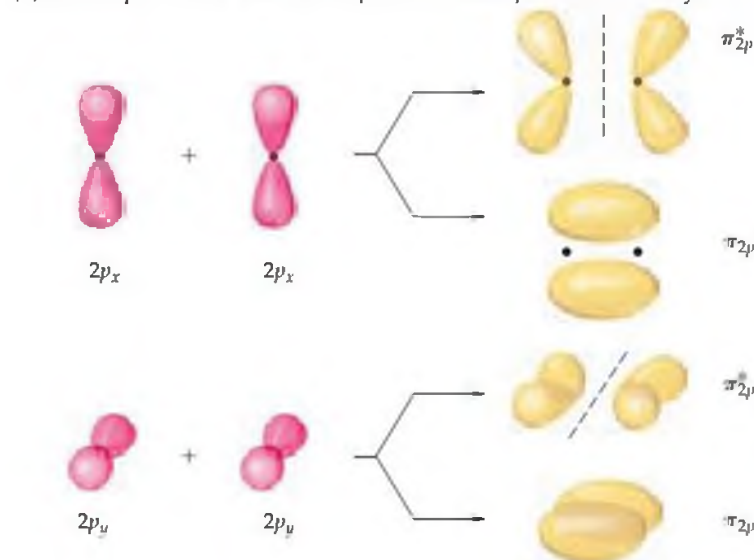
Orbitales moleculares de orbitales atómicos $2p$

Antes de que consideremos las demás moléculas del segundo periodo, debemos ver los OMs que resultan de la combinación de los orbitales atómicos $2p$. Las interacciones entre los orbitales p aparecen en la figura 9.38 ▼, donde hemos elegido en forma arbitraria al eje z como el eje internuclear. Los orbitales $2p_z$ se encuentran uno con otro en una forma frontal “extremo a extremo”. Así como lo hicimos con los orbitales s , podemos combinar los orbitales $2p_z$ de dos formas. Una combinación concentra la densidad electrónica entre los núcleos y es, por lo tanto, un orbital molecular de enlace. La otra combinación excluye la densidad electrónica de la región de enlace; se trata de un orbital molecular de antienlace. En cada uno de estos OMs la densidad electrónica se encuentra a lo largo de la línea que pasa por los núcleos, por lo que se trata de orbitales moleculares σ : σ_{2p} y σ_{2p}^* .

(a) El traslape frontal “extremo a extremo” de orbitales p forma OMs σ y σ^* .



(b) El traslape “lateral” de orbitales p forma dos conjuntos de OMs π y π^* .



Los otros orbitales $2p$ se traslapan lateralmente y así concentran la densidad electrónica arriba y debajo de una línea que conecta a los núcleos. Los OMs de este tipo se conocen como **orbitales moleculares pi (π)**, por analogía con los enlaces π que vimos en la sección 9.6. Obtenemos un MO de enlace π combinando los orbitales atómicos $2p_x$ y otro de los orbitales atómicos $2p_y$. Estos dos orbitales moleculares π_{2p} tienen la misma energía; en otras palabras, están degenerados. De forma similar, obtenemos dos OMs de antienlace degenerados π_{2p}^* . Los orbitales π_{2p}^* son mutuamente perpendiculares entre sí, como los orbitales $2p$ de los que se formaron. Estos orbitales π_{2p}^* tienen cuatro lóbulos, que apuntan fuera de los dos núcleos, como muestra la figura 9.38. Los orbitales $2p_z$ de dos átomos apuntan directamente uno hacia el otro. Por lo tanto, el traslape de dos orbitales $2p_z$ es mayor que el de dos orbitales $2p_x$ o $2p_y$. Por lo tanto, por la regla 3 esperamos que el OM σ_{2p} sea de menor energía (más estable) que los OMs π_{2p} . De forma similar, el OM σ_{2p}^* debe ser de mayor energía (menos estable) que los OMs σ_{2p} .

◀ **Figura 9.38** Representaciones de contorno de los orbitales moleculares formados por orbitales $2p$. Cada vez que combinamos dos orbitales atómicos, obtenemos dos OMs: uno de enlace y otro de antienlace.

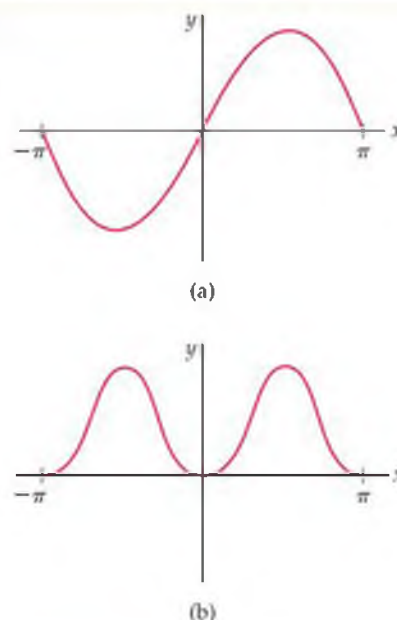
Un panorama detallado

FASES DE ORBITALES ATÓMICOS Y MOLECULARES

Nuestra explicación acerca de orbitales atómicos del capítulo 6 y la de orbitales moleculares de este capítulo resalta algunas de las aplicaciones más importantes de la mecánica cuántica en la química. En el tratamiento de la mecánica cuántica de electrones de átomos y moléculas, nos interesa principalmente obtener dos características de los electrones, es decir, sus energías y su distribución en el espacio. Recuerde que al resolver la ecuación de onda de Schrödinger, se obtiene la energía del electrón, E , y la función de onda, ψ , pero esa ψ por sí misma no tiene un significado físico directo. (Sección 6.5) Las representaciones de contorno de orbitales atómicos y moleculares que hemos presentado hasta el momento se basan en el cuadrado de la función de onda, ψ^2 (la densidad de probabilidad), la cual nos da la probabilidad de encontrar al electrón en un punto dado del espacio.

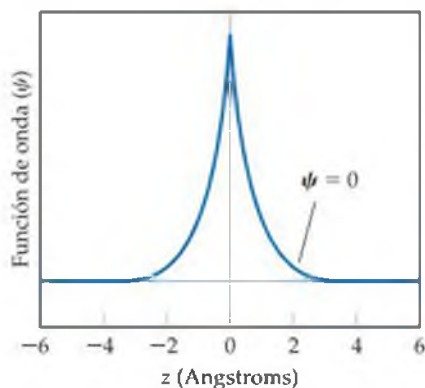
Como las densidades de probabilidad son el cuadrado de las funciones, sus valores no deben ser negativos (cero o positivos) en todos los puntos del espacio. Sin embargo, las funciones mismas pueden tener valores negativos. Por ejemplo, considere la sencilla función seno, graficada en la figura 9.39. En el dibujo que se encuentra en la parte superior, puede ver que la función seno tiene valores negativos para x entre 0 y $-\pi$, y valores positivos para x entre 0 y $+\pi$. Decimos que la fase de la función seno es negativa entre 0 y $-\pi$, y positiva entre 0 y $+\pi$. Si elevamos al cuadrado la función seno (gráfica en la parte inferior), obtenemos dos picos que parecen iguales a cada lado del origen. Ambos picos son positivos, ya que al elevar al cuadrado un número negativo obtenemos un número positivo; perdemos la información de la fase de la función cuando la elevamos al cuadrado.

Las funciones de onda de los orbitales atómicos son mucho más complicadas que la sencilla función seno, pero al igual que la función seno pueden tener fases. Por ejemplo, considere las representaciones del orbital 1s de la figura 9.40a. El orbital 1s está graficado de una forma un poco distinta a lo que vimos en el capítulo 6. El origen es el punto en donde se encuentra el núcleo, y la



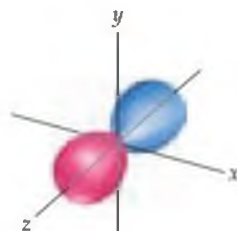
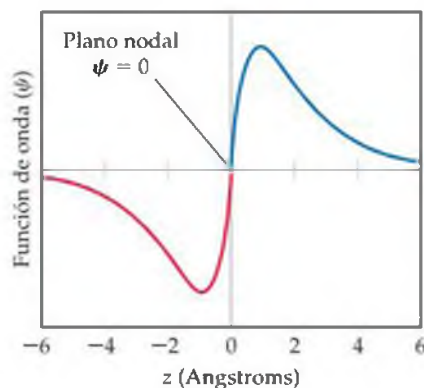
◀ **Figura 9.39 Fases de la función seno.** (a) Un ciclo completo de una onda seno ($y = \sin x$) tiene dos mitades equivalentes que son de signos opuestos (fase). El origen es un nodo. (b) Elevando al cuadrado la función seno ($y = \sin^2 x$) produce dos picos positivos equivalentes. El origen sigue siendo un nodo.

▼ **Figura 9.40 Fases de las funciones de onda de los orbitales atómicos s y p.** (a) En la parte superior está graficada la función de onda de un orbital 1s, y abajo aparece su representación de contorno. El orbital 1s no tiene nodos. (b) En la parte superior está graficada la función de onda de un orbital 2p, y abajo aparece su representación de contorno. El orbital 2p tiene un nodo, y la fase de la función de onda cambia en ambos lados del nodo. En la representación de contorno, este cambio de fase se representa con dos colores para los dos lóbulos del orbital. (c) La función de onda al cuadrado da la densidad de probabilidad para el orbital 2p. En la parte superior está graficada la función de onda al cuadrado, y abajo aparece su representación de contorno. Esta representación sólo tiene un color para denotar que la información de la fase se perdió cuando se elevó al cuadrado la función de onda.

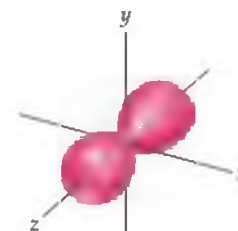
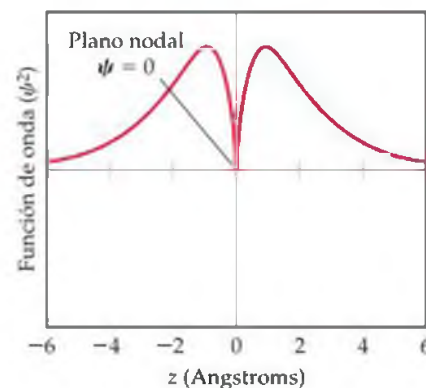


Orbital 1s

(a)

Orbital 2p_z

(b)

Orbital 2p_z

(c)

función de onda del orbital $1s$ se extiende del origen en el espacio. La gráfica muestra el valor de la función de onda, ψ , para un corte tomado a lo largo del eje z . Debajo de la gráfica hay una representación de contorno del orbital $1s$. Observe que el valor de la función de onda $1s$ siempre es un número positivo. Entonces, sólo tiene una fase. También observe que la función de onda nunca llega a cero. Por lo tanto no tiene nodos, como vimos en el capítulo 6.

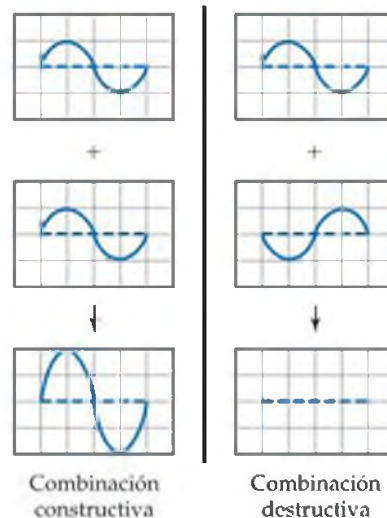
En la figura 9.40b vemos un conjunto similar de representaciones para el orbital $2p_z$. Ahora la función de onda cambia de signo cuando cruza por $z = 0$. Observe que las dos mitades de la onda tienen la misma forma, excepto que una tiene valores positivos y la otra negativos; la función de onda cambia de fase cuando cruza por el origen. Matemáticamente, la función de onda $2p_z$ es igual a cero siempre que $z = 0$. Esto corresponde a cualquier punto del plano xy , por lo que decimos que el plano xy es un *plano nodal* del orbital $2p_z$. La función de onda de un orbital p es muy parecida a la función seno, ya que tiene dos partes iguales con fases opuestas. La figura 9.40b muestra una representación típica utilizada por los químicos de la función de onda que corresponde a un orbital p_z^* . Los dos colores distintos de los lóbulos indican los distintos signos o fases del orbital. Como en la función seno, el origen es un nodo.

¿Qué ocurre si elevamos al cuadrado la función de onda $2p_z$? La figura 9.40c muestra que cuando elevamos al cuadrado la función del orbital $2p_z$, obtenemos dos picos que parecen iguales a cada lado del origen. Ambos picos son positivos porque al elevar al cuadrado un número negativo se produce un número positivo; *perdemos la información de fase de la función después de elevarla al cuadrado*, como sucedió cuando lo hicimos con la función seno. Cuando elevamos al cuadrado la función de onda del orbital p_x , obtenemos la densidad de probabilidad del orbital, lo que está dado como una representación de contorno en la figura 9.40c. En esta función, ambos lóbulos tienen la misma fase y, por lo tanto, el mismo color. A lo largo de casi todo el libro utilizamos esta representación.

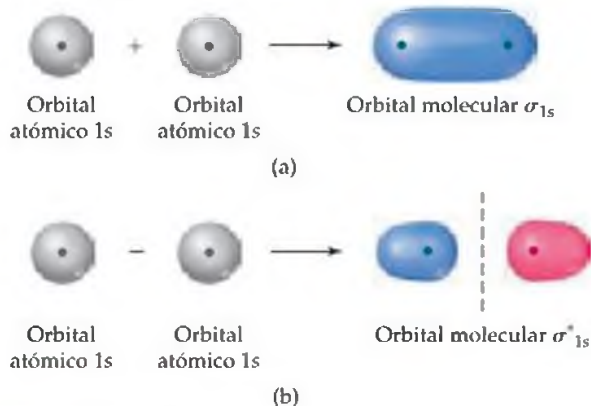
Los lóbulos de las funciones de onda que corresponden a los orbitales d también tienen diferentes fases. Por ejemplo, la función de onda de un orbital d_{xy} tiene cuatro lóbulos que alternan en fase, como vemos en la figura 9.41. Asimismo, las funciones de onda de los otros orbitales d tienen lóbulos de fase alternante.

¿Por qué debemos considerar la complejidad adicional que se presenta cuando tomamos en cuenta el signo o fase de la función de onda? Si bien es cierto que la fase de una función de onda no es necesaria para visualizar la forma de un orbital atómico de un átomo aislado, se vuelve importante cuando consideramos el traslape de orbitales en la teoría del orbital molecular. Utilicemos de nuevo la función seno como un ejemplo. Si suma dos funciones seno que se encuentren en la misma fase, se suman *constructiva-*

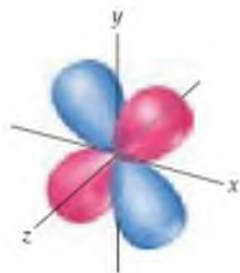
mente, lo que resulta en una amplitud aumentada, como muestra la figura que se presenta a continuación. Por otra parte, si suma dos funciones seno que tienen fases opuestas, se suman *destructivamente* y se cancelan entre sí.



El concepto de las interacciones constructivas y destructivas de las funciones de onda es clave para comprender el origen de los orbitales moleculares de enlace y de antienlace que surgen de la combinación o el traslapamiento de los orbitales atómicos. Por ejemplo, la función de onda del OM σ_{1s} del H_2 se genera sumando la función de onda del orbital $1s$ de un átomo con la función de onda del orbital $1s$ del otro átomo, con ambos orbitales con la misma fase. Podemos decir que en este caso, las funciones de onda atómicas se traslapan *constructivamente* para aumentar la densidad electrónica entre los dos átomos (Figura 9.42). La función de onda del OM σ_{1s}^* del H_2 se genera sumando la función de onda del orbital $1s$ de un átomo, con la función de onda del orbital $1s$ del otro átomo, pero con los dos orbitales con fases opuestas. Esto equivale a restar un orbital $1s$ del otro. En este caso, las funciones de onda de los orbitales atómicos se traslapan *destructivamente* para formar un región de densidad electrónica cero entre los dos átomos; un nodo. Los químicos generalmente esquematizan las representaciones de contorno de los orbitales $1s$ para denotar las dos fases (Figura 9.42b).



▲ **Figura 9.42** Orbitales moleculares a partir de funciones de onda de orbitales atómicos. (a) Combinar dos orbitales $1s$ que tienen la misma fase produce un OM σ_{1s} . (b) Combinar dos orbitales $1s$ que están opuestas en fase produce un OM σ_{1s}^* .



◀ **Figura 9.41** Fases de los orbitales d . La función de onda para el orbital d_{xy} tiene lóbulos de signos alternantes.

*El desarrollo matemático de esta función tridimensional (y su cuadrado) rebasa el alcance de este libro y, como generalmente hacen los químicos, hemos utilizado lóbulos que son de la misma forma que los de la figura 6.23.

Observe cómo esta función de onda tiene similitudes con la función seno y con la de un orbital p ; en cada uno de estos casos tenemos dos partes de la función con fases opuestas separadas por un nodo. Cuando elevamos al cuadrado la función del OM σ_{1s}^* , obtenemos la representación de la densidad de probabilidad dada en la figura 9.34; observe que una vez más perdemos la información de la fase cuando vemos la densidad de probabilidad.

Nuestra breve explicación le ha dado tan sólo una introducción a las sutilezas matemáticas de los orbitales atómicos y moleculares. Los químicos utilizan las funciones de onda de los orbitales atómicos y moleculares para comprender muchos aspectos de los enlaces químicos y la espectroscopía. Quizá verá orbitales dibujados a color que muestren las fases si toma un curso de química orgánica.

Ejercicios relacionados: 9.89, 9.103, 9.105.

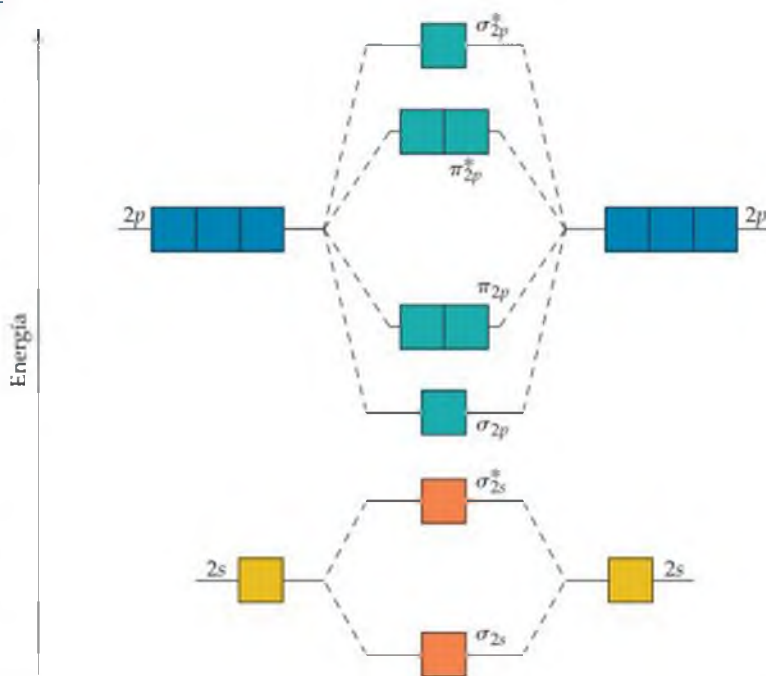
Configuraciones electrónicas del B_2 al Ne_2

Hasta el momento, hemos considerado de forma independiente los OMs que resultan de los orbitales s (Figura 9.34), y de los orbitales p (Figura 9.38). Podemos combinar estos resultados para construir un diagrama de niveles de energía (Figura 9.43) para moléculas diatómicas homonucleares de los elementos boro al neón, los cuales tienen orbitales atómicos de valencia $2s$ y $2p$. Las siguientes características del diagrama son notables:

1. Los orbitales atómicos $2s$ tienen menos energía que los orbitales atómicos $2p$. ∞ (Sección 6.7) En consecuencia, ambos orbitales moleculares que resultan de los orbitales $2s$, el de enlace σ_{2s} y el de antienlace σ_{2s}^* , tienen menos energía que los OM de menor energía derivados de los orbitales atómicos $2p$.
2. El traslape de los dos orbitales $2p_z$ es mayor que el de los dos orbitales $2p_x$ o $2p_y$. Como resultado, el OM de enlace σ_{2p} es de menor energía que los OM π_{2p} , y el OM de antienlace σ_{2p}^* es de mayor energía que los OM π_{2p}^* .
3. Los dos orbitales moleculares π_{2p} y π_{2p}^* están *doblemente degenerados*; es decir, hay dos OMs degenerados de cada tipo.

Antes de que podamos agregar electrones al diagrama de niveles de energía de la figura 9.43, debemos considerar un efecto más. Hemos construido el diagrama suponiendo que no hay interacciones entre el orbital $2s$ de un átomo y los orbitales $2p$ del otro. De hecho, tales interacciones ocurren. La figura 9.44 muestra el traslape de un orbital $2s$ de uno de los átomos con un orbital $2p_z$ de otro. Estas interacciones afectan las energías de los orbitales moleculares σ_{2s} y σ_{2p} , de tal forma que estos OMs se separan en cuanto a energía; el σ_{2s} disminuye su energía y el σ_{2p} la aumenta (Figura 9.45). Estas interacciones $2s-2p$ son lo suficientemente fuertes para alterar el ordenamiento energético de los OM: en el caso del B_2 , C_2 y N_2 , el OM σ_{2p} tiene mayor energía que los OM π_{2p} . En el caso del O_2 , F_2 y Ne_2 , el OM σ_{2p} tiene menor energía que los OM π_{2p} .

Dado el ordenamiento energético de los orbitales moleculares, es una cuestión sencilla el determinar las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas del segundo periodo, del B_2 al Ne_2 . Por ejemplo, un átomo de boro tiene tres electrones de valencia. (Recuerde que ignoramos a los electrones $1s$ de la capa interna). Por lo tanto, en el caso del B_2 , debemos colocar seis electrones en los OMs. Cuatro de estos electrones ocupan completamente los OMs σ_{2s} y σ_{2s}^* , por lo que no hay enlace neto. Los últimos dos electrones se colocan en los OMs de enlace π_{2p} ; un electrón se coloca en un OM π_{2p} y el otro electrón se coloca en el otro OM π_{2p} , con los dos electrones con el mismo espín. Por lo tanto, el B_2 tiene un orden de enlace de 1. Cada vez que nos movemos un elemento hacia la derecha en el segundo periodo, debemos colocar dos electrones más en el diagrama. Por ejemplo, al movernos al C_2 , tenemos dos electrones más que en el caso del B_2 , y estos electrones se colocan en los OMs π_{2p} , los cuales se llenan por completo. Las configuraciones electrónicas

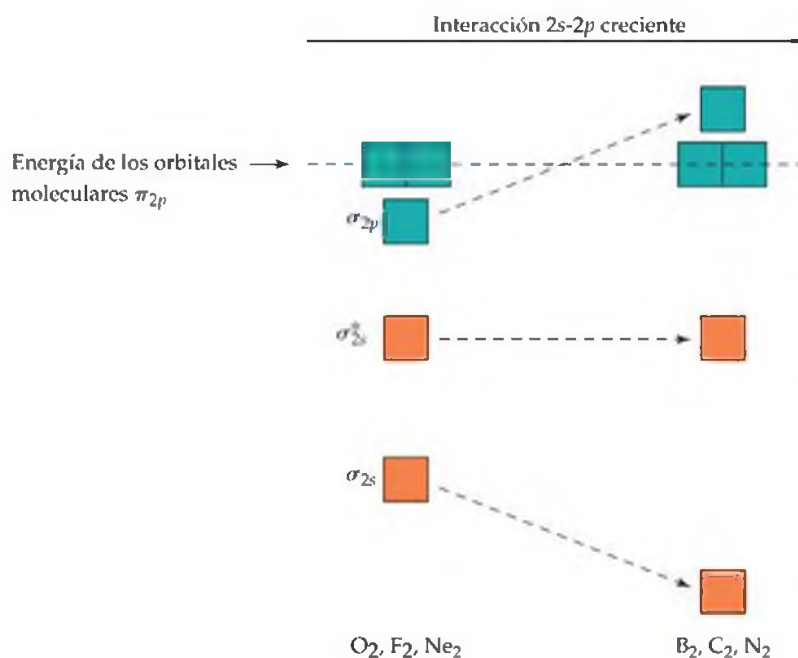


▲ Figura 9.43 Diagrama de niveles de energía para los OMs de moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo. El diagrama asume que no hay interacción entre el orbital atómico $2s$ de un átomo y los orbitales atómicos $2p$ del otro átomo, y los experimentos muestran que sólo es válido para O_2 , F_2 y Ne_2 .



▲ Figura 9.44 Interacción de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$. El orbital $2s$ de un átomo de una molécula diatómica puede traslaparse con el orbital $2p_z$ del otro átomo. Estas interacciones $2s-2p$ pueden alterar el ordenamiento energético de los OMs de la molécula.

► **Figura 9.45 Efecto de las Interacciones 2s-2p.** Cuando los orbitales 2s y 2p interactúan, la energía del OM σ_{2s} disminuye y la del OM σ_{2p} aumenta. En el caso del O_2 , F_2 y Ne_2 , la interacción es pequeña, y el OM σ_{2p} permanece por debajo de los OMs π_{2p} como se observa en la figura 9.43. En el caso del B_2 , C_2 y N_2 , la interacción 2s-2p es lo suficientemente mayor como para que la energía del OM σ_{2p} rebase la de los OMs π_{2p} como se muestra a la derecha.



y órdenes de enlace correspondientes a las moléculas diatómicas del B_2 al Ne_2 , aparecen en la figura 9.46 ▼.

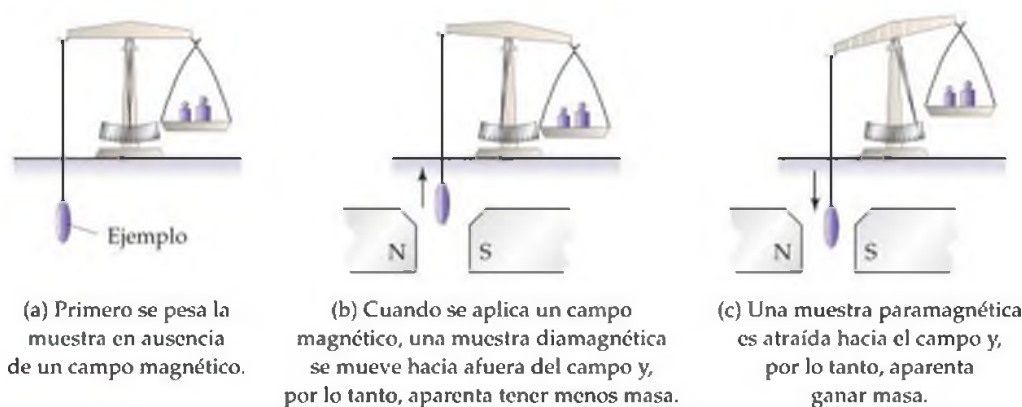
Configuraciones electrónicas y propiedades moleculares

La forma como se comporta una sustancia en un campo magnético proporciona información importante sobre la distribución (arreglo) de sus electrones. Las moléculas con uno o más electrones no apareados son atraídas hacia un campo magnético. Entre más electrones no apareados tenga una especie, mayor será la fuerza de atracción. Este tipo de comportamiento magnético se conoce como **paramagnetismo**.

Las sustancias que tienen todos los electrones apareados son repelidas débilmente por un campo magnético. A esta propiedad se le conoce como **diamagnetismo**. El diamagnetismo es un efecto mucho más débil que el paramagnetismo. Un

	Interacción 2s-2p grande			Interacción 2s-2p pequeña		
	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
Orden de enlace	1	2	3	2	1	0
Entalpía de enlace (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Longitud de enlace (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Comportamiento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

▲ **Figura 9.46 Moléculas diatómicas del segundo periodo.** Configuraciones electrónicas de orbitales moleculares y algunos datos experimentales de varias moléculas diatómicas del segundo periodo.



▲ **Figura 9.47** Determinación de las propiedades magnéticas de una muestra.

La respuesta de una muestra ante un campo magnético indica si es diamagnética o paramagnética. El paramagnetismo es un efecto mucho más fuerte que el diamagnetismo.

método sencillo para medir las propiedades magnéticas de una sustancia, el cual se ilustra en la figura 9.47▲, involucra pesar a la sustancia en presencia y ausencia de un campo magnético. Si la sustancia es paramagnética, aparenta pesar más en el campo magnético; si es diamagnética, aparenta pesar menos. Los comportamientos magnéticos observados en las moléculas diatómicas de elementos del segundo periodo concuerdan con las configuraciones electrónicas que se muestran en la figura 9.46.

PIÉNSELO UN POCO

La figura 9.46 indica que la molécula de C_2 es diamagnética. ¿Se esperaría eso si el OM σ_{2p} tuviera menos energía que los OMs π_{2p} ?

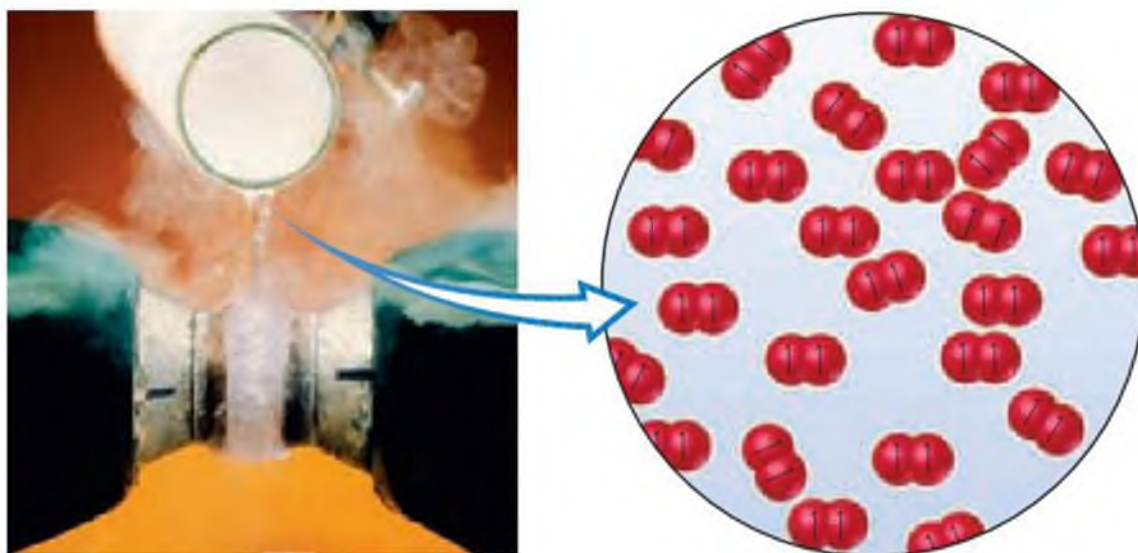
Las configuraciones electrónicas también pueden relacionarse con las distancias de enlace y las entalpías de enlace de las moléculas. ∞ (Sección 8.8) Cuando los órdenes de enlace aumentan, las longitudes de enlace disminuyen y las entalpías de enlace aumentan. Por ejemplo, el N_2 , cuyo orden de enlace es 3, tiene una longitud de enlace corta y una entalpía de enlace grande. La molécula de N_2 no reacciona fácilmente con otras sustancias para formar compuestos de nitrógeno. El elevado orden de enlace de la molécula ayuda a explicar esta estabilidad excepcional. Sin embargo, también debemos notar que las moléculas con los mismos órdenes de enlace *no* tienen las mismas longitudes de enlace y las mismas entalpías de enlace. El orden de enlace es sólo un factor que influye en estas propiedades. Otros factores incluyen las cargas nucleares y el grado de traslape de los orbitales.

Los enlaces de la molécula dióxígeno, O_2 , son particularmente interesantes. Su estructura de Lewis muestra un enlace doble y un apareamiento total de los electrones:



La longitud de enlace O—O corta (1.21 Å) y la entalpía de enlace relativamente elevada (495 kJ/mol) concuerdan con la presencia de un enlace doble. Sin embargo, la molécula contiene dos electrones no apareados. El paramagnetismo del O_2 se demuestra en la figura 9.48▼. Aunque la estructura de Lewis no explica el paramagnetismo de la molécula de O_2 , la teoría del orbital molecular predice correctamente que dos electrones no apareados se encuentran en el orbital π_{2p}^* de la molécula (Figura 9.46). La descripción de OM también indica correctamente un orden de enlace igual a 2.

Al pasar del O_2 al F_2 , agregamos dos electrones más, y llenan completamente los OMs π_{2p}^* . Por lo tanto, se espera que la molécula de F_2 sea diamagnética y tenga un enlace sencillo F—F, de acuerdo con su estructura de Lewis. Por último, la adición de dos electrones más para formar el Ne_2 llena todos los OMs de enlace y de antienlace. Por lo tanto, el orden de enlace del Ne_2 es cero, por lo que no existe la molécula.



▲ **Figura 9.48 Paramagnetismo del O_2 .** Se vierte O_2 líquido entre los polos de un imán. El O_2 es paramagnético debido a que cada molécula de O_2 contiene dos electrones no apareados. Por lo tanto, es atraído hacia el campo magnético y “se adhiere” entre los polos magnéticos.

■ EJERCICIO RESUELTO 9.9 Orbitales moleculares de un ion diatómico del segundo periodo

Prediga las siguientes propiedades del O_2^+ : (a) número de electrones no apareados, (b) orden de enlace, (c) entalpía de enlace y longitud de enlace.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestra tarea es predecir varias propiedades del catión O_2^+ .

Estrategia: Primero utilizaremos la descripción de OM del O_2^+ para determinar las propiedades deseadas. Primero debemos determinar el número de electrones del O_2^+ y después representar su diagrama de energía de OM. Los electrones no apareados son aquellos que no tienen un “compañero” de espín opuesto. El orden de enlace es la mitad de la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace. Después de calcular el orden de enlace podemos utilizar los datos de la figura 9.46 para estimar la entalpía de enlace y la longitud de enlace.

Resolución:

(a) El ion O_2^+ tiene 11 electrones de valencia, uno menos que el O_2 . El electrón eliminado del O_2 para formar el O_2^+ es uno de los dos electrones π_{2p}^* no apareados (vea la figura 9.46). Por lo tanto, el O_2^+ tiene sólo un electrón no apareado.

(b) La molécula tiene ocho electrones de enlace (los mismos que el O_2) y tres electrones de antienlace (uno menos que el O_2). Entonces, su orden de enlace es

$$\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$$

(c) El orden de enlace del O_2^+ se encuentra entre el de la molécula de O_2 (orden de enlace 2) y el de la molécula de N_2 (orden de enlace 3). Así, la entalpía de enlace y la longitud de enlace deberán ser intermedias de las que corresponden a las moléculas de O_2 y de N_2 , aproximadamente 700 kJ/mol y 1.15 Å, respectivamente. La entalpía de enlace y la longitud de enlace experimentales del ion son de 625 kJ/mol y 1.123 Å, respectivamente.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga las propiedades magnéticas y los órdenes de enlace de (a) el ion peróxido, O_2^{2-} ; (b) el ion acetiluro, C_2^{2-} .

Respuestas: (a) diamagnético, 1; (b) diamagnético, 3.

Moléculas diatómicas heteronucleares

Los mismos principios que utilizamos para desarrollar la descripción OM para las moléculas diatómicas homonucleares podemos ampliarlos y aplicarlos en las moléculas diatómicas *heteronucleares*, aquellas en las que los dos átomos de la molécula no son los mismos. Concluiremos esta sección sobre la teoría OM con una breve explicación sobre los OM de una fascinante molécula diatómica heteronuclear, la molécula de óxido nítrico, NO.

La molécula de NO controla varias funciones fisiológicas humanas de importancia. Por ejemplo, nuestros cuerpos la utilizan para relajar los músculos, para matar células externas, y para reforzar la memoria. El premio Nobel de 1998 en fisiología o medicina fue otorgado a tres científicos por su investigación que reveló la importancia del NO como una molécula “de alarma” en el sistema cardiovascular. El NO funciona también como un neurotransmisor y está involucrado en muchas otras funciones biológicas. El NO desempeña una función importante en el metabolismo humano que pasó inadvertida hasta 1987, debido a que el NO contiene un número impar de electrones y es altamente reactivo. La molécula tiene 11 electrones de valencia, y se pueden representar dos posibles estructuras de Lewis. La estructura de Lewis con las cargas formales más bajas coloca al electrón impar en el átomo de N:

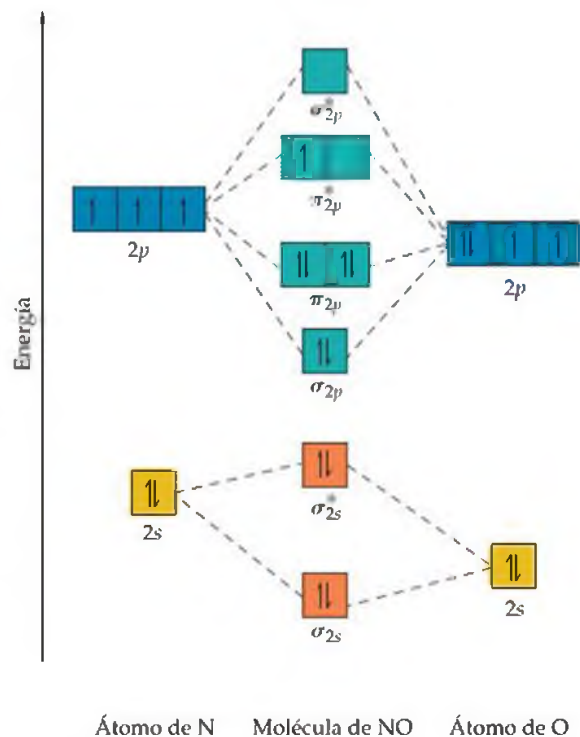


Ambas estructuras indican la presencia de un enlace doble, pero al compararlo con las moléculas de la figura 9.46, la longitud de enlace experimental del NO (1.15 Å) sugiere un orden de enlace con número mayor a dos. ¿Cómo podemos tratar al NO mediante el uso del modelo OM?

Si los átomos de una molécula diatómica heteronuclear no difieren de manera importante en sus electronegatividades, la descripción de sus OM se parecerá a la de las diatómicas homonucleares, con una modificación importante: las energías atómicas del átomo más electronegativo tendrá menos energía que aquellos del elemento con menos electronegativo. El diagrama OM para el NO aparece en la figura 9.49. Puede ver que los orbitales atómicos 2s y 2p del oxígeno están un poco más abajo que los del nitrógeno, debido a que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno. Vemos que el diagrama de niveles de energía de OM se parece mucho al de una molécula diatómica homonuclear, debido a que los orbitales 2s y 2p interactúan en los dos átomos, lo que produce los mismos tipos de OMs.

Existe otro cambio importante en los OMs al considerar moléculas heteronucleares. Los OMs que resultan siguen siendo una combinación de orbitales atómicos de los dos átomos, pero en general, *un OM tendrá una mayor contribución por parte del orbital atómico del que se encuentra más cerca en energía*. Por ejemplo, en el caso del NO, el OM de enlace σ_{2s} está más cerca en energía al orbital atómico 2s del O que al orbital atómico 2s del N. Como resultado, el OM σ_{2s} tiene una contribución ligeramente más grande por parte del O que del N, el orbital ya no es mayor en una combinación igual de los dos átomos, como en el caso de las moléculas diatómicas homonucleares. De forma similar, el OM de antienlace σ_{2s}^* es más pesado (de menor energía) hacia el átomo de N debido a que su OM está más cercano en energía al orbital atómico 2s del N.

Completamos el diagrama OM para el NO al llenar los OMs de la figura 9.49 con los 11 electrones de valencia. Vemos que existen ocho electrones de enlace y tres electrones de antienlace, lo que da un orden de enlace de $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$, el cual concuerda mejor con el experimento que con las estructuras de Lewis. El electrón no apareado reside en uno de los OMs π_{2p}^* , los cuales son más pesados hacia el átomo de N. De esta manera, la estructura de Lewis que coloca al electrón no apareado sobre el nitrógeno (la preferible, de acuerdo con la carga formal) es una descripción más precisa de la verdadera distribución electrónica de la molécula.

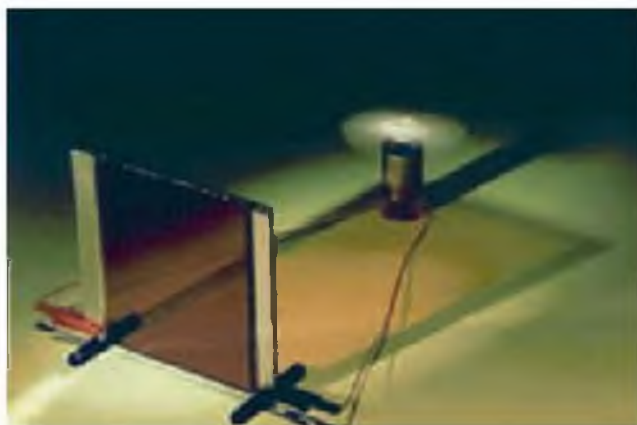


▲ **Figura 9.49** Diagrama de niveles de energía de OM para el NO.

Si se le pidiera que identificara cuál es el reto tecnológico más importante del siglo XXI probablemente diría “la energía”. El desarrollo de fuentes de energía duraderas es crucial para satisfacer las necesidades de las futuras generaciones de nuestro planeta. En la actualidad, casi todo el mundo, de una manera o de otra, depende de las reacciones de combustión exotérmicas del petróleo, el carbón o el gas natural para proporcionar calor y finalmente energía. El petróleo, el carbón y el gas natural son ejemplos de “combustibles fósiles”; el carbón contiene compuestos que son producto de la descomposición a largo plazo de antiguas plantas y animales. Los combustibles fósiles no serán renovables durante los cientos de años en que los vamos a necesitar. Pero cada día, nuestro planeta recibe una gran cantidad de energía del Sol como para proporcionar fácilmente energía a todo el planeta durante millones de años. Mientras que la combustión de combustibles fósiles libera CO_2 a la atmósfera, la energía solar representa una fuente de energía renovable que es potencialmente menos dañina para el ambiente. Una manera de utilizar la energía solar es convertirla en energía eléctrica mediante el uso de celdas solares fotovoltaicas. El problema con esta alternativa es que la eficiencia real de los dispositivos de las celdas solares es baja; solamente cerca de 10 y 15% de la luz solar se convierte en energía útil. Más aún, el costo de manufactura de las celdas solares es relativamente alto.

¿Cómo funciona la conversión de energía solar? Fundamentalmente, debemos ser capaces de utilizar los fotones del Sol para excitar los electrones en las moléculas y en los materiales a diferentes niveles de energía. Los brillantes colores a su alrededor, los de su ropa, las fotografías de este libro, los alimentos que ingiere, se deben a la absorción de luz selectiva por parte de algunas sustancias químicas. La luz excita los electrones de las moléculas. En una fotografía de un orbital molecular, podemos visualizar la luz que excita a un electrón desde un orbital molecular lleno hacia un nivel de mayor energía que se encuentra vacío. Debido a que los OM tienen energías definidas, sólo la luz con longitudes de onda apropiadas pueden excitar a los electrones. La situación es análoga a la de un espectro atómico de líneas. ∞ (Sección 6.3) Si la longitud de onda apropiada para excitar electrones se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, la sustancia aparecerá coloreada: algunas longitudes de onda de luz blanca se absorben; otras no. Una hoja verde se observa de este color debido a que ésta solamente refleja la luz verde; la hoja absorbe otras longitudes de onda de luz visible.

Al utilizar la teoría del orbital molecular para explicar la absorción de la luz por parte de las moléculas, podemos enfocarnos en dos OM en particular. El *orbital molecular ocupado más alto* (HOMO, por sus siglas en inglés) es el OM de mayor energía que contiene electrones. El *orbital molecular desocupado más bajo* (LUMO, por sus siglas en inglés) es el OM de menor energía que no contiene electrones. Por ejemplo, en la molécula de N_2 , el HOMO es el OM π_{2p} y el LUMO es el OM π_{2p}^* (Figura 9.46). La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, conocida como espacio HOMO-LUMO, se relaciona con la energía mínima necesaria para excitar a un electrón de una molécula. Por lo general, las sustancias incoloras o blancas tienen un espacio HOMO-LUMO tan grande que la luz visible no contiene energía suficiente para excitar a un electrón a un nivel más alto. La energía mínima nece-



▲ **Figura 9.50 Luz en la electricidad.** La luz de una linterna, a la izquierda del marco de la fotografía, es suficiente para excitar a los electrones de un nivel de energía a otro en esta sencilla celda solar, lo que produce electricidad que da energía a un pequeño ventilador. Para capturar más luz, se agrega un complejo rojo que contiene rutenio a la pasta incolora de TiO_2 entre las placas de cristal.

saria para excitar a un electrón de la molécula de N_2 corresponde a una luz con una longitud de onda menor a 200 nm, la cual se encuentra en la parte ultravioleta del espectro (Figura 6.4). Como resultado, la molécula de N_2 no puede absorber luz visible alguna y por lo tanto es incolora.

La magnitud del espacio de energía entre los estados electrónicos lleno y vacío son fundamentales para la conversión de energía solar. Lo ideal sería que pudiéramos tener una sustancia que absorbiera todos los fotones solares posibles y después convertir la energía de esos fotones en una forma de energía útil como la electricidad. Por ejemplo, el dióxido de titanio TiO_2 es un material fácil de conseguir y que puede ser razonablemente eficiente para convertir la luz directamente en electricidad. Sin embargo, el TiO_2 es blanco y absorbe sólo una pequeña cantidad de la energía radiante del Sol. Los científicos trabajan para elaborar celdas solares en las cuales mezclan TiO_2 con moléculas altamente coloridas, cuyos espacios HOMO-LUMO corresponden a la luz visible e infrarroja cercana. De esta manera, las moléculas pueden absorber más del espectro solar. El HOMO de la molécula debe ser mayor en energía que el HOMO del TiO_2 de modo que los electrones excitados puedan fluir de las moléculas hacia el TiO_2 , y por lo tanto generar electricidad cuando el dispositivo se ilumina con luz y se conecte a un circuito externo.

La figura 9.50▲ muestra una celda solar sencilla hecha de moléculas que contienen rutenio, las cuales son de color rojo, mezcladas con una pasta de TiO_2 en una pasta insertada entre dos placas de cristal. La luz que brilla de una linterna en la parte izquierda del dispositivo genera corriente suficiente para hacer funcionar el pequeño ventilador que está conectado a él por medio de cables.

Ejercicios relacionados: 9.93, 9.104.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

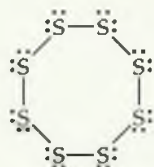
El azufre elemental es un sólido amarillo que consiste en moléculas S_8 . La estructura de la molécula S_8 es un anillo plegado de ocho miembros (Figura 7.34). Al calentar el azufre elemental a altas temperaturas se producen moléculas de S_2 gaseoso.



(a) Con respecto a la estructura electrónica, ¿qué elemento del segundo periodo de la tabla periódica es más similar al azufre? (b) Utilice el modelo RPECV para predecir los ángulos de enlace $S-S-S$ en la molécula S_8 y la hibridación del S en S_8 . (c) Utilice la teoría de OM para predecir el orden de enlace azufre-azufre en S_2 . ¿La molécula será diamagnética o paramagnética? (d) Utilice las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4) para estimar el cambio de la entalpía para la reacción antes descrita. ¿Es la reacción exotérmica o endotérmica?

SOLUCIÓN

(a) El azufre es un elemento del grupo 6A con una configuración electrónica igual a $[Ne]3s^23p^4$. Es de esperarse que sea electrónicamente similar al oxígeno (configuración electrónica, $[He]2s^22p^4$), el cual se encuentra justo arriba en la tabla periódica. (b) La estructura de Lewis del S_8 es



Existe un enlace sencillo entre cada par de átomos de S y dos pares de electrones no enlazantes en cada átomo de S. De esta manera, es posible ver cuatro dominios de electrones alrededor de cada átomo de S, y esperaríamos que tuviera una geometría de dominio de electrones tetraédrica que correspondiera a la hibridación sp^3 . (Secciones 9.2, 9.5) Debido a los pares no enlazantes, esperaríamos que los ángulos $S-S-S$ fueran de alguna forma menores a 109° , el ángulo del tetraedro. Experimentalmente, el ángulo $S-S-S$ en S_8 es de 108° , lo que concuerda con la predicción. De manera interesante, si S_8 fuera un anillo plano (como una señal de alto), tendría ángulos en $S-S-S$ de 135° . En lugar de eso, el anillo S_8 se pliega para acomodar los ángulos más pequeños debidos a la hibridación sp^3 . (c) Los OMs del S_2 son totalmente análogos a los del O_2 , aunque los OMs del S_2 están contruidos a partir de los orbitales atómicos $3s$ y $3p$ del azufre. Además, el S_2 tiene el mismo número de electrones de valencia que el O_2 . De esta manera, por analogía con nuestra explicación del O_2 , se esperaría que el S_2 tenga un orden de enlace de 2 (un enlace doble) y que sea paramagnético con dos electrones no apareados en los orbitales moleculares π_{3p} del S_2 . (Sección 9.8) (d) Consideremos la reacción en la cual la molécula de S_8 se separa en cuatro moléculas de S_2 . A partir de los incisos (a) y (c), vemos que el S_8 tiene enlaces sencillos $S-S$, y que el S_2 tiene enlaces dobles $S=S$. Por lo tanto, durante el curso de la reacción se rompen ocho enlaces sencillos $S-S$ para formar cuatro enlaces dobles $S=S$. Podemos estimar la entalpía de la reacción utilizando la ecuación 8.12 y las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4.

$$\Delta H_{rxn} = 8 D(S-S) - 4 D(S=S) = 8(266 \text{ kJ}) - 4(418 \text{ kJ}) = +456 \text{ kJ}$$

Debido a que $\Delta H_{rxn} > 0$, la reacción es endotérmica. (Sección 5.4) El valor tan positivo del ΔH_{rxn} sugiere que se requieren temperaturas elevadas para que se lleve a cabo la reacción.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 9.1 La forma tridimensional y el tamaño de las moléculas están determinados por sus **ángulos de enlace** y longitudes de enlace. Las moléculas con un átomo central A rodeadas por n átomos B, expresadas como AB_n , adoptan varias formas geométricas diferentes, dependiendo del valor de n y de los átomos particulares involucra-

dos. En la gran mayoría de los casos, estas geometrías están relacionadas con cinco formas básicas (lineal, piramidal trigonal, tetraédrica, bipiramidal trigonal y octaédrica).

Sección 9.2 El modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) racionaliza las

geometrías moleculares de acuerdo con las repulsiones entre los **dominios de electrones**, los cuales son regiones alrededor de un átomo central en las que es probable encontrar electrones. Tanto los **pares enlazantes** de electrones, que son aquellos involucrados en la formación de enlaces, como los **pares no enlazantes** de electrones, también llamados pares solitarios, pueden formar dominios de electrones alrededor de un átomo. De acuerdo con el modelo RPECV, los dominios de electrones se orientan a sí mismos para disminuir al mínimo las repulsiones electrostáticas; es decir, permanecen tan separados como sea posible. Los dominios de electrones de pares no enlazantes ejercen repulsiones ligeramente mayores que las de los pares enlazantes, lo que da lugar a ciertas posiciones preferidas para los pares no enlazantes y en la desviación de los ángulos de enlace de los valores ideales. Los dominios de electrones de enlaces múltiples ejercen repulsiones ligeramente más grandes que las de los enlaces sencillos. Al arreglo de los dominios de electrones alrededor de un átomo central se le llama **geometría de dominio de electrones**; al arreglo de los átomos se le llama **geometría molecular**.

Sección 9.3 El momento dipolar de una molécula poliatómica depende de la suma vectorial de los momentos dipolares asociados con los enlaces individuales, llamados **dipolos de enlace**. Ciertas formas moleculares, como la AB_2 lineal y la AB_3 trigonal plana, ocasionan que los dipolos de enlace se cancelen, lo que produce una molécula no polar, la cual tiene un momento dipolar igual a cero. En otras formas, como la AB_2 angular y la AB_3 piramidal trigonal, los dipolos de enlace no se cancelan y la molécula resulta polar (es decir, tendrá un momento dipolar diferente de cero).

Sección 9.4 La **teoría del enlace de valencia** es una extensión del concepto de Lewis de los enlaces de pares de electrones. En la teoría del enlace de valencia, los enlaces covalentes se forman cuando los orbitales atómicos de los átomos vecinos se **traslapan** entre sí. La región de traslape es favorable para los dos electrones, debido a su atracción hacia dos núcleos. Cuanto mayor es el traslape entre dos orbitales, más fuerte será el enlace que se forme.

Sección 9.5 Para ampliar los conceptos respecto a la teoría del enlace de valencia a las moléculas poliatómicas, debemos imaginar la combinación de los orbitales s , p y, en ocasiones d , para formar **orbitales híbridos**. El proceso de **hibridación** da lugar a orbitales atómicos híbridos que tienen un lóbulo grande dirigido a traslaparse con orbitales de otro átomo para formar un enlace. Los orbitales híbridos pueden dar cabida a pares no enlazantes. Un modo particular de hibridación puede asociarse con cada una de las cinco geometrías comunes de dominios de electrones (lineal = sp ; trigonal plana = sp^2 ; tetraédrica = sp^3 ; piramidal trigonal = sp^3d , y octaédrica = sp^3d^2).

Sección 9.6 A los enlaces covalentes en los que la densidad electrónica está a lo largo de la línea que conecta a los átomos (el eje internuclear) se les llama **enlaces sigma (σ)**. Los enlaces se pueden formar también mediante los traslapes laterales de los orbitales p . A dicho enlace se le conoce como **enlace pi (π)**. Un enlace doble, como el del C_2H_4 , consiste de un enlace σ y de un enlace π ; un enlace triple, como el del C_2H_2 , consiste de un enlace σ y de dos enlaces π . La formación de un enlace π requiere que las moléculas adopten una orientación específica; por ejemplo, los dos grupos CH_2 en el C_2H_4 deben estar en el mismo plano. Como resultado, la presencia de enlaces π da rigidez a las moléculas. En las

moléculas que tienen enlaces múltiples y más de una estructura de resonancia, como el C_6H_6 , los enlaces π están **deslocalizados**; es decir, los enlaces π están distribuidos entre varios átomos.

Sección 9.7 La **teoría del orbital molecular** es otro modelo utilizado para describir los enlaces de las moléculas. En este modelo, los electrones existen dentro de los estados de energía permitidos llamados **orbitales moleculares (OMs)**. Estos orbitales se pueden distribuir entre todos los átomos de una molécula. Al igual que un orbital atómico, un orbital molecular tiene una energía definida y pueden contener dos electrones de espines opuestos. La combinación de dos orbitales atómicos da lugar a la formación de dos OMs, uno con menor energía, y el otro con mayor energía, con respecto a la energía de los orbitales atómicos. El OM de menor energía concentra la densidad de carga en la región entre los núcleos y se le conoce como un **orbital molecular de enlace**. El OM de mayor energía excluye los electrones de la región entre los núcleos y se le conoce como **orbital molecular de antienlace**. La ocupación de los OMs de enlace favorece la formación de enlaces, mientras que la ocupación de los OMs de antienlace es desfavorable. Los OMs de enlace y de antienlace formados por la combinación de orbitales s son **orbitales moleculares sigma (σ)**; al igual que los enlaces σ , estos orbitales σ se encuentran en el eje internuclear.

La combinación de los orbitales atómicos y las energías relativas de los orbitales moleculares se pueden mostrar mediante un **diagrama de niveles de energía** (o de **orbitales moleculares**). Cuando el número apropiado de electrones se coloca dentro de los OMs, podemos calcular el **orden de enlace** de un enlace, que es la mitad de la diferencia entre el número de electrones de los OMs de enlace y el número de electrones de los OMs de antienlace. Un orden de enlace igual a 1 corresponde a un enlace sencillo, y así sucesivamente. El orden de enlace puede ser un número fraccionario.

Sección 9.8 Los electrones de los orbitales internos no contribuyen al enlace entre los átomos, de manera que la descripción de un orbital molecular debe por lo regular considerar sólo a los electrones que se encuentran en las subcapas más externas. Con el objeto de describir los OMs de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo, debemos considerar los OMs que se pueden formar mediante la combinación de orbitales p . Los orbitales p que se orientan directamente entre sí pueden formar OMs de enlace σ y de antienlace σ^* . Los orbitales p que están orientados de manera perpendicular hacia el eje internuclear se combinan para formar **orbitales moleculares pi (π)**. En las moléculas diatómicas, los orbitales moleculares π se encuentran como pares de OMs de enlace y de antienlace degenerados (con la misma energía). Se espera que el OM de enlace σ_{2p} tenga menor energía que los OMs de enlace π_{2p} debido a que el traslape de los orbitales es mayor. Este ordenamiento se invierte en el caso de las moléculas de B_2 , C_2 y N_2 debido a la interacción entre los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ de átomos diferentes.

La descripción del orbital molecular de las moléculas diatómicas del segundo periodo da lugar a órdenes de enlace de acuerdo con las estructuras de Lewis de estas moléculas. Además, el modelo predice de manera correcta que el O_2 debe exhibir **paramagnetismo**, que es la atracción de una molécula hacia un campo magnético debido a que tiene electrones no apareados. Estas moléculas en las cuales todos los electrones están apareados exhiben **diamagnetismo**, una repulsión débil hacia un campo magnético.

HABILIDADES CLAVE

- Describir las formas tridimensionales de las moléculas mediante el modelo RPECV.
- Determinar si una molécula es polar o no polar según su geometría y los momentos dipolares de los enlaces individuales.
- Identificar el estado de hibridación de los átomos en las moléculas.
- Esquematizar la manera en que los orbitales se traslapan para formar enlaces sigma (σ) y pi (π).
- Explicar el concepto de orbitales de enlace y de antienlace.
- Representar diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares y colocar los electrones en ellos para obtener los órdenes de enlace y las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas mediante la teoría del orbital molecular.
- Comprender las relaciones entre el orden de enlace, la fuerza de enlace y la longitud de enlace.

ECUACIONES CLAVE

- Orden de enlace = $\frac{1}{2}$ (núm. de electrones de enlace – núm. de electrones de antienlace)

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

9.1 Una molécula AB_4 tiene forma de “balancín”:



¿De cuál de las geometrías fundamentales que aparecen en la figura 9.3 podría eliminar uno o más átomos para formar una molécula en forma de balancín? [Sección 9.1]

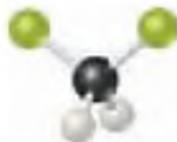
9.2 (a) Si los tres globos que aparecen a la derecha tienen el mismo tamaño, ¿qué ángulo se forma entre el globo rojo y el globo verde? (b) Si agregamos más aire al globo azul de modo que se haga más grande, ¿qué sucede con el ángulo entre los globos rojo y verde? (c) ¿Qué aspecto del modelo RPECV se ilustra en el inciso (b)? [Sección 9.2]



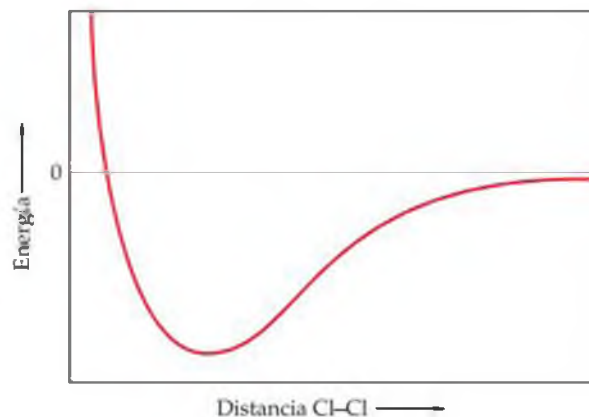
9.3 Una molécula AB_5 adopta la geometría que aparece a continuación. (a) ¿Cuál es el nombre de esta geometría? (b) ¿Cree que exista algún par de electrones no enlazantes en el átomo A? ¿Por qué sí, o por qué no? (c) Suponga que los átomos B son átomos de halógenos. ¿Podría determinar de manera única a qué grupo de la tabla periódica pertenece el átomo A? [Sección 9.2]



9.4 La molécula que aparece a continuación es *difluorometano* (CH_2F_2), la cual se usa como un refrigerante llamado R-32. (a) De acuerdo con la estructura, ¿cuántos dominios de electrones rodean al átomo de C en esta molécula? (b) ¿Tendrá la molécula un momento dipolar diferente de cero? (c) Si la molécula es polar, ¿en qué dirección apuntará el vector del momento dipolar general en la molécula? [Secciones 9.2 y 9.3]



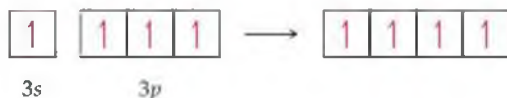
9.5 La gráfica siguiente muestra la energía potencial de dos átomos de Cl como una función de la distancia entre ellos. (a) ¿A qué corresponde una energía igual a cero en el diagrama? (b) De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, ¿por qué la energía disminuye cuando los átomos Cl se mueven de una separación grande a una más pequeña? (c) ¿Cuál es el significado de la distancia Cl—Cl en el punto mínimo de la gráfica? (d) ¿Por qué la energía se eleva en las distancias Cl—Cl menores que en el punto mínimo de la gráfica? (e) ¿Cómo puede estimar la fuerza de enlace del enlace Cl—Cl de la gráfica? [Sección 9.4]



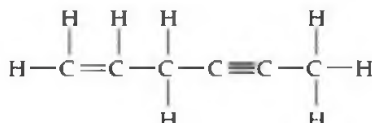
9.6 A continuación se presentan tres pares de orbitales híbridos, cada uno con un ángulo característico. Para cada par, determine el tipo o tipos de hibridación que pudiera llevar a los orbitales de hibridación hacia el ángulo especificado. [Secciones 9.5]



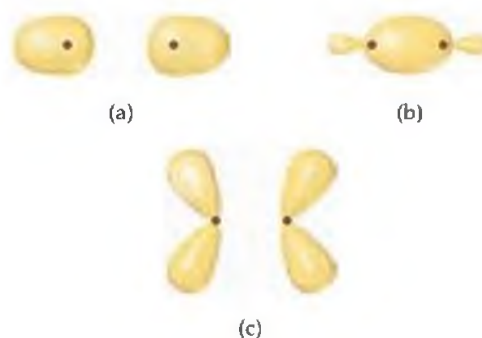
- 9.7 El diagrama de orbitales que aparece abajo presenta el paso final en la formación de los orbitales híbridos para el átomo de silicio. ¿Qué tipo de orbitales híbridos se produce en esta hibridación? [Sección 9.5]



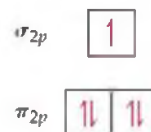
- 9.8 Considere la representación del hidrocarburo que aparece abajo. (a) ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en la molécula? (b) ¿Cuántos enlaces σ existen en la molécula? (c) ¿Cuántos enlaces π ? [Sección 9.6]



- 9.9 Para cada una de las siguientes representaciones de contorno de los orbitales moleculares, identifique (i) los orbitales atómicos (s o p) utilizados para construir el OM, (ii) el tipo de OM (σ o π) y (iii) si el OM es de enlace o de antienlace. [Secciones 9.7 y 9.8]



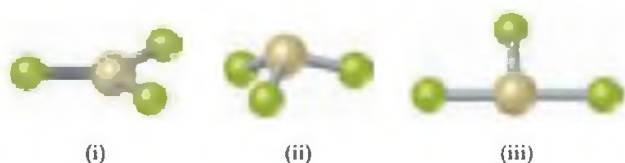
- 9.10 El diagrama que aparece a continuación muestra los OM más altos ocupados de una molécula neutra CX, en donde el elemento X está en el mismo periodo de la tabla periódica que C. (a) Basándose en el número de electrones, ¿podría determinar la identidad de X? (b) ¿La molécula será diamagnética o paramagnética? (c) Considere los OM π_{2p} de la molécula. ¿Espera que tengan una contribución de orbital atómico más grande de C, que tengan una contribución de orbital atómico más grande de X, o una combinación de orbitales atómicos igual de los dos átomos? [Sección 9.8]



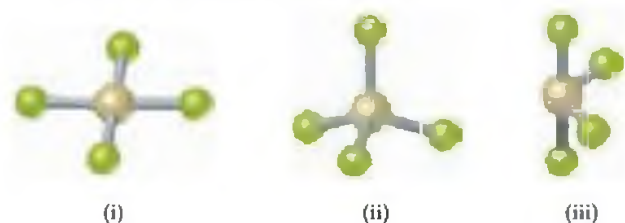
EJERCICIOS

Formas moleculares: el modelo RPECV

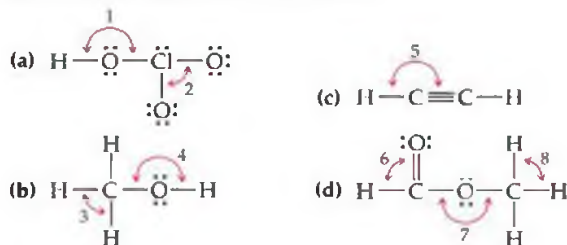
- 9.11 Una molécula AB_2 se describe como lineal, y con longitud de enlace A—B conocida. (a) ¿Esta información describe por completo la geometría de la molécula? (b) ¿A partir de esta información podría indicar cuántos pares de electrones no enlazantes existen alrededor del átomo A?
- 9.12 (a) El metano (CH_4) y el ion perclorato (ClO_4^-) están descritos como tetraedros. ¿Qué indica esto con respecto a sus ángulos de enlace? (b) La molécula de NH_3 es piramidal trigonal, mientras que el BF_3 es trigonal plana. ¿Cuál de estas moléculas es plana?
- 9.13 (a) ¿Qué significa el término *dominio de electrones*? (b) Explique de qué manera el dominio de electrones se comporta como los globos de la figura 9.5. ¿Por qué lo hacen?
- 9.14 (a) ¿Cómo podemos determinar el número de dominios de electrones en una molécula o ion? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un *dominio de electrones enlazantes* y un *dominio de electrones no enlazantes*?
- 9.15 ¿Cuántos pares de electrones no enlazantes existen en cada una de las siguientes moléculas: (a) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$; (b) HCN ; (c) H_2C_2 ; (d) CH_3F .
- 9.16 Describa la geometría de dominios de electrones característica de cada uno de los siguientes números de dominios de electrones alrededor del átomo central: (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6.
- 9.17 ¿Cuál es la diferencia entre la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular de una molécula? Utilice la molécula de agua como ejemplo para su explicación.
- 9.18 Una molécula AB_3 se describe con una geometría de dominios de electrones bipiramidal trigonal. ¿Cuántos dominios no enlazantes están en el átomo A? Explique su respuesta.
- 9.19 Indique las geometrías de dominios de electrones y molecular de una molécula que tiene los siguientes dominios de electrones en su átomo central: (a) cuatro dominios enlazantes y sin dominios no enlazantes, (b) tres dominios enlazantes y dos dominios no enlazantes, (c) cinco dominios enlazantes y un dominio no enlazante, (d) cuatro dominios enlazantes y dos dominios no enlazantes.
- 9.20 ¿Cuáles son la geometrías de dominios de electrones y molecular de una molécula que tiene los siguientes dominios de electrones en su átomo central? (a) Tres dominios enlazantes y ningún dominio no enlazante, (b) tres dominios enlazantes y un dominio no enlazante, (c) dos dominios enlazantes y dos dominios no enlazantes.
- 9.21 Indique las geometrías de dominios de electrones y molecular para las siguientes moléculas y iones: (a) HCN , (b) SO_3^{2-} , (c) SF_6 , (e) PF_6^- , (f) NH_3Cl^+ , (g) N_3^- .
- 9.22 Represente la estructura de Lewis para cada una de las moléculas o iones, y prediga su geometría de dominios de electrones y molecular: (a) PF_3 , (b) CH_3^+ , (c) BrF_3 , (d) ClO_4^- , (e) XeF_2 , (f) BrO_2^- .
- 9.23 La figura siguiente muestra las representaciones de esferas y barras de tres posibles formas de una molécula AF_3 . (a) Para cada forma, indique la geometría de dominios de electrones en la cual se basa la geometría molecular. (b) Para cada forma, ¿cuántos dominios de electrones no enlazantes existen en un átomo A? (c) ¿Cuál de los siguientes elementos dará lugar a una molécula AF_3 con la forma en (ii): Li, B, N, Al, P, Cl? (d) Nombre el elemento A que espera que de origen a la estructura AF_3 que aparece en (iii). Explique su razonamiento.



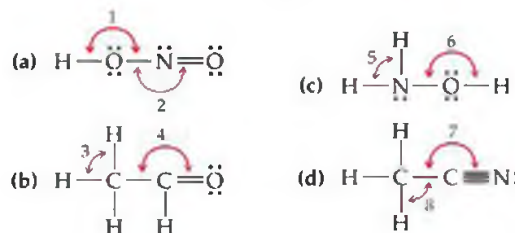
- 924 La figura siguiente presenta modelos de esferas y barras de tres formas posibles de una molécula AF_4 . (a) Para cada forma, indique la geometría de dominios de electrones en la cual se basa su geometría molecular. (b) Para cada forma, ¿cuántos dominios de electrones no enlazantes existen en un átomo A? (c) ¿Cuál de los siguientes elementos darían origen a una molécula AF_4 con la forma en (iii): Be, C, S, Se, Si, Xe? (d) Nombre un elemento A que pueda dar origen a una estructura AF_4 como la que aparece en (i).



- 925 Escriba los valores aproximados para los ángulos de enlace indicados en las moléculas siguientes:



- 926 Escriba los valores aproximados para los ángulos de enlace indicados de las moléculas siguientes:



- 927 Prediga la tendencia en el ángulo de enlace F(axial)—A—F(ecuatorial) de las siguientes moléculas AF_5 : PF_5 , SF_5 y ClF_5 .

- 928 Las tres especies NH_2^- , NH_3 y NH_4^+ tienen ángulos de enlace H—N—H de 105° , 107° y 109° , respectivamente. Explique esta variación en los ángulos de enlace.

- 929 (a) Explique por qué la molécula BrF_4^- es cuadrada plana, mientras que la BF_4^- es tetraédrica. (b) El agua, H_2O , es una molécula angular. Prediga la forma del ion molecular formado a partir de la molécula de agua si pudiera eliminar cuatro electrones para formar $(H_2O)^{4+}$.

- 930 (a) ¿Explique por qué los siguientes iones tienen diferentes ángulos de enlace: ClO_2^- y NO_2^- . Prediga el ángulo de enlace para cada caso. (b) Explique por qué la molécula de XeF_2 es lineal y no angular.

Polaridad de moléculas poliatómicas

- 931 (a) ¿El SCl_2 tiene un momento dipolar? Si es así, ¿hacia qué dirección apunta el dipolo neto? (b) ¿El $BeCl_2$ tiene un momento dipolar? Si es así, ¿hacia qué dirección apunta el dipolo neto?

- 932 (a) La molécula PH_3 es polar. ¿De qué manera esta prueba experimental demuestra que la molécula no puede ser plana? (b) Resulta que el ozono, O_3 , tiene un momento dipolar pequeño. ¿Cómo es esto posible, dado que todos los átomos son iguales?

- 933 (a) Considere las moléculas AF_3 del ejercicio 9.23. ¿Cuál de ellas tiene un momento dipolar diferente de cero? Explique su respuesta. (b) ¿Cuál de las moléculas AF_4 del ejercicio 9.24 tendrá un momento dipolar igual a cero?

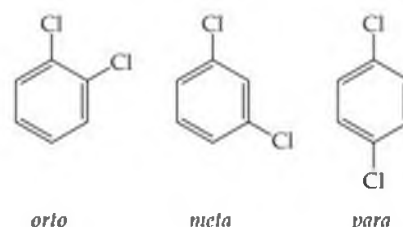
- 934 (a) ¿Qué condiciones se deben cumplir si una molécula con enlaces polares es no polar? (b) ¿Qué geometrías darán moléculas no polares para las geometrías AB_2 , AB_3 y AB_4 ?

- 935 Prediga si cada una de las siguientes moléculas es polar o no polar: (a) IF , (b) CS_2 , (c) SO_3 , (d) PCl_3 , (e) SF_6 , (f) IF_5 .

- 936 Prediga si cada una de las siguientes moléculas es polar o no polar: (a) CCl_4 , (b) NH_3 , (c) SF_4 , (d) XeF_4 , (e) CH_3Br , (f) GaH_3 .

- 937 El dicloroeteno ($C_2H_2Cl_2$) tiene tres formas (isómeros), cada una de las cuales es una sustancia diferente. (a) Represente las estructuras de Lewis de los tres isómeros, en donde todos tienen un enlace doble carbono-carbono. (b) ¿Cuál de estos isómeros tiene un momento dipolar igual a cero? (c) ¿Cuántas formas isoméricas puede tener el cloroetileno, C_2H_3Cl ? ¿Se espera que tengan momentos dipolares?

- 938 El diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, existe en tres formas (isómeros), llamados *orto*, *meta* y *para*:



¿Cuál de estos tiene un momento dipolar diferente de cero? Explique su respuesta.

Traslape de orbitales; orbitales híbridos

- 9.39** (a) ¿Qué significa el término *traslape de orbitales*? (b) Describa qué es un enlace químico en términos de la densidad electrónica entre dos átomos.
- 9.40** Represente esquemas que ilustren el traslape entre los siguientes orbitales en dos átomos: (a) el orbital $2s$ en cada átomo, (b) el orbital $2p_z$ en cada átomo (asuma que ambos átomos están en el eje z), (c) el orbital $2s$ en un átomo y el orbital $2p_z$ en el otro átomo.
- 9.41** Considere los enlaces de una molécula de MgH_2 . (a) Represente la estructura de Lewis para la molécula y prediga su geometría molecular. (b) ¿Cuál es el esquema de hibridación utilizado en el MgH_2 ? (c) Represente uno de los enlaces de dos electrones entre el orbital híbrido del Mg y un orbital atómico $1s$ del H.
- 9.42** ¿Cómo esperaría que variara el grado de traslape de los orbitales atómicos en la serie IF , ICl , IBr y I_2 ?
- 9.43** Complete la tabla siguiente. Si la columna de la molécula está en blanco, encuentre un ejemplo que cumpla las condiciones del resto de la fila.

Molécula	Geometría de dominios de electrones	Hibridación del átomo central	Momento dipolar, ¿sí o no?
CO_2			
		sp^3	sí
		sp^3	no
	trigonal plana		no
SF_4			
	octaédrica		no
		sp^2	sí
	bipiramidal trigonal		no
XeF_2			

Enlaces múltiples

- 9.49** (a) Haga un dibujo que muestre la manera en que los orbitales p de dos átomos diferentes se combinan para formar un enlace sigma. (b) Esquematice un enlace π construido a partir de los orbitales p . (c) Por lo general, ¿cuál es más fuerte, un enlace σ o un enlace π ? Explique su respuesta. (d) ¿Pueden dos orbitales s formar un enlace π ? Explique su respuesta.
- 9.50** (a) Si los orbitales atómicos de valencia de un átomo son sp hibridados, ¿cuántos orbitales p permanecen sin hibridar en la capa de valencia?, ¿cuántos enlaces π puede formar el átomo? (b) Imagine que puede mantener dos átomos enlazados, girarlos, y no modificar la longitud del enlace. ¿Sería más fácil girarlos (rotarlos) alrededor de un enlace σ sencillo o alrededor de un enlace (σ más π) doble, o sería lo mismo? Explique su respuesta.
- 9.51** (a) Represente las estructuras de Lewis para el etano (C_2H_6), el etileno (C_2H_4) y el acetileno (C_2H_2). (b) ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono en cada molécula? (c) Prediga qué moléculas, si existen, son planas. (d) ¿Cuántos enlaces σ y π existen en cada molécula? (e) Suponga que el silicio puede formar moléculas que son precisamente las análogas del etano, etileno y el acetileno. ¿Cómo describiría el enlace respecto al Si, en términos de orbitales híbridos? ¿Hace alguna diferencia que el Si se encuentre

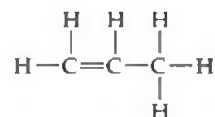
9.44 ¿Por qué no existen orbitales híbridos sp^4 o sp^5 ?

- 9.45** (a) A partir del diagrama de orbitales de un átomo de boro, describa los pasos necesarios para construir orbitales híbridos apropiados para describir los enlaces en BF_3 . (b) ¿Cuál es el nombre dado a los orbitales híbridos construidos en el inciso (a)? (c) Haga un esquema de los lóbulos grandes de los orbitales híbridos construidos en el inciso (a). (d) ¿Existen orbitales atómicos de valencia del B que hayan quedado sin hibridar? Si es así, ¿cómo están orientados con respecto a los orbitales híbridos?
- 9.46** (a) A partir del diagrama de orbitales de un átomo de azufre, describa los pasos necesarios para construir los orbitales híbridos apropiados para describir los enlaces en el SF_2 . (b) ¿Cuál es el nombre dado a los orbitales híbridos construidos en (a)? (c) Represente los lóbulos grandes de los orbitales híbridos construidos en el inciso (a). (d) ¿El esquema de hibridación del inciso (a) sería apropiado para el SF_4 ? Explique su respuesta.
- 9.47** Indique la hibridación del átomo central en (a) BCl_3 , (b) $AlCl_4^-$, (c) Cs_2 , (d) KrF_2 , (e) PF_6^- .
- 9.48** ¿Cuál es la hibridación del átomo central en (a) $SiCl_4$, (b) HCN , (c) SO_3 , (d) ICl_2^- , (e) BrF_4^- ?

abajo del C en el grupo 4A en la tabla periódica? Explique su respuesta.

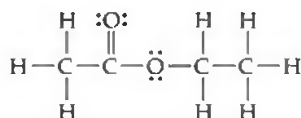
- 9.52** Los átomos de nitrógeno en la molécula de N_2 participan en enlaces múltiples, mientras que los de la hidracina, N_2H_4 , no lo hacen. (a) Represente las estructuras de Lewis para ambas moléculas. (b) ¿Cuál es la hibridación de los átomos de nitrógeno en cada molécula? (c) ¿Qué molécula tiene un enlace N—N más fuerte?

- 9.53** El propileno, C_3H_6 , es un gas que se utiliza para formar un importante polímero llamado polipropileno. Su estructura de Lewis es



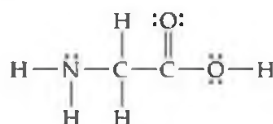
- (a) ¿Cuál es el número total de electrones de valencia en la molécula de propileno? (b) ¿Cuántos electrones de valencia se utilizan para formar enlaces σ en la molécula? (c) ¿Cuántos electrones de valencia se usan para formar enlaces π en la molécula? (d) ¿Cuántos electrones de valencia permanecen como pares no enlazantes en la molécula? (e) ¿Cuál es la hibridación en cada átomo de carbono de la molécula?

- 9.54 El acetato de etilo, $C_4H_8O_2$, es una sustancia aromática utilizada tanto como disolvente como para potenciar los aromas. Su estructura de Lewis es:



(a) ¿Cuál es la hibridación de cada uno de los átomos de carbono de la molécula? (b) ¿Cuál es el número total de electrones de valencia en el acetato de etilo? (c) ¿Cuántos de los electrones de valencia se utilizan para formar enlaces σ en la molécula? (d) ¿Cuántos electrones de valencia se utilizan para formar enlaces π ? (e) ¿Cuántos electrones de valencia permanecen como pares no enlazantes en la molécula?

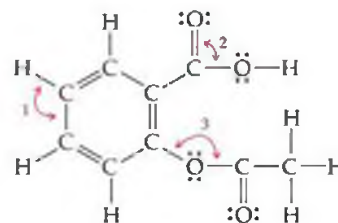
- 9.55 Considere la estructura de Lewis de la glicina, el aminoácido más sencillo:



(a) ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados relacionados con los dos átomos de carbono?, ¿y cuáles son las hibridaciones de los orbitales en cada uno de ellos? (b) ¿Cuáles son las hibridaciones de los orbitales en los dos átomos de oxígeno y el átomo de nitrógeno?, y ¿cuáles son

los ángulos de enlace aproximados en el nitrógeno? (c) ¿Cuál es el número total de enlaces σ en toda la molécula, y cuál es el número total de enlaces π ?

- 9.56 El compuesto con la estructura de Lewis que aparece a continuación es el ácido acetilsalicílico, mejor conocido como aspirina:



(a) ¿Cuáles son los valores aproximados de los ángulos de enlace marcados con 1, 2 y 3? (b) ¿Cuáles orbitales híbridos se utilizan alrededor del átomo central de cada uno de estos ángulos? (c) ¿Cuántos enlaces σ existen en la molécula?

- 9.57 (a) ¿Cuál es la diferencia entre un enlace π localizado y uno deslocalizado? (b) ¿Cómo puede determinar si una molécula o ion exhibe un enlace π deslocalizado? (c) ¿Es el enlace π en NO_2^- localizado o deslocalizado?

- 9.58 (a) Escriba una estructura de Lewis para el SO_3 , y determine la hibridación del átomo de S. (b) ¿Existen otras estructuras de Lewis equivalentes para la molécula? (c) ¿Esperaría que el SO_3 exhiba un enlace π deslocalizado? Explique su respuesta.

Orbitales moleculares

- 9.59 (a) ¿Cuál es la diferencia entre orbitales híbridos y orbitales moleculares? (b) ¿Cuántos electrones se pueden colocar en cada OM de una molécula? (c) Los orbitales moleculares de antienlace, ¿pueden contener electrones?

- 9.60 (a) Si combina dos orbitales atómicos de dos átomos diferentes para formar un nuevo orbital, ¿es éste un orbital híbrido o un orbital molecular? (b) Si combina dos orbitales atómicos en un átomo para formar un nuevo orbital, ¿es éste un orbital híbrido o un orbital molecular? (c) ¿Se aplica el principio de exclusión de Pauli (Sección 6.7) a los OMs? Explique su respuesta.

- 9.61 Considere el ion H_2^+ . (a) Realice un esquema de los orbitales moleculares del ion, y represente su diagrama de niveles de energía. (b) ¿Cuántos electrones hay en el ion H_2^+ ? (c) Represente las configuraciones del ion en términos de sus OMs. (d) ¿Cuál es el orden de enlace en H_2^+ ? (e) Suponga que el ion se excita mediante una luz, de tal modo que un electrón se mueve de un nivel de energía más bajo a un OM de mayor energía. ¿Espera que el estado excitado del ion H_2^+ sea estable o no lo sea? Explique su respuesta.

- 9.62 (a) Elabore un esquema de los orbitales moleculares del ion H_2^- , y represente su diagrama de niveles de energía. (b) Escriba la configuración electrónica del ion en términos de sus OMs. (c) Calcule el orden de enlace en H_2^- . (d) Suponga que se excita el ion mediante luz, de tal modo que un electrón se mueve desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. ¿Esperaría que el ion H_2^- en estado excitado sea estable? Explique su respuesta.

- 9.63 Represente una imagen que muestre los tres orbitales $2p$ de un átomo y los tres orbitales $2p$ de otro átomo. (a) Imagine que los átomos se acercan para enlazarse. ¿Cuántos enlaces

σ pueden formar los dos conjuntos de orbitales $2p$ entre sí? (b) ¿Cuántos enlaces π pueden formar los dos conjuntos de orbitales $2p$ entre sí? (c) ¿Cuántos orbitales de antienlace, y de qué tipo, se pueden formar a partir de los dos conjuntos de orbitales $2p$?

- 9.64 (a) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar un electrón en el eje internuclear si el electrón ocupa un orbital molecular π ? (b) En una molécula diatómica homonuclear, ¿cuáles son las similitudes y las diferencias que existen entre el OM π_{2p} formado a partir de los orbitales atómicos $2p_x$ y el OM π_{2p} formado a partir de los orbitales atómicos $2p_y$? (c) ¿Por qué los OMs π_{2p} tienen menor energía que los OMs π_{2p}^* ?

- 9.65 (a) ¿Cuáles son las relaciones entre orden de enlace, longitud de enlace y energía de enlace? (b) De acuerdo con la teoría del orbital molecular, ¿espera que exista el Be_2 o el Be_2^+ ? Explique su respuesta.

- 9.66 Explique lo siguiente: (a) El ion *peróxido*, O_2^{2-} , tiene una longitud de enlace más larga que la del ion *superóxido*, O_2^- . (b) Las propiedades magnéticas de B_2 son consistentes con los OMs π_{2p} que tienen menos energía que los OM σ_{2p} . (c) El ion O_2^{2+} tiene un enlace O—O más fuerte que el propio O_2 .

- 9.67 (a) ¿Qué significa el término *diamagnetismo*? (b) ¿Cómo responde una sustancia diamagnética en un campo magnético? (c) ¿Cuál de los siguientes iones esperaría que fuera diamagnético: N_2^{2-} , O_2^{2-} , Be_2^{2+} , C_2^- ?

- 9.68 (a) ¿Qué significa el término *paramagnetismo*? (b) ¿Cómo se puede determinar de manera experimental si una sustancia es paramagnética? (c) ¿Cuál de los siguientes iones esperaría que fuera paramagnético: O_2^+ , N_2^{2-} , Li_2^+ , O_2^{2-} ? Para los iones que son paramagnéticos, determine el número de electrones no apareados.

- 9.69** Utilizando las figuras 9.37 y 9.45 como guías, represente la configuración electrónica de los orbitales moleculares de (a) B_2^+ , (b) Li_2^+ , (c) N_2^+ , (d) Ne_2^{2+} . En cada caso, indique si la adición de un electrón al ion incrementaría o disminuiría el orden de enlace de las especies.
- 9.70** Si asumimos que los diagramas de niveles de energía para las moléculas diatómicas homonucleares que aparecen en la figura 9.42 se pueden aplicar a las moléculas diatómicas y a los iones heteronucleares, prediga el orden de enlace y el comportamiento magnético de (a) CO^+ , (b) NO^- , (c) OF^+ , (d) NeF^+ .
- 9.71** Determine las configuraciones electrónicas para el CN^+ , CN y CN^- . (a) ¿Cuáles especies tienen el enlace C—N más fuerte? (b) ¿Cuáles especies, si existen, tienen electrones no apareados?
- 9.72** (a) La molécula de óxido nítrico, NO, pierde un electrón con facilidad para formar el ion NO^+ . ¿Por qué esto es consistente con la estructura electrónica del NO? (b) Prediga el orden de las fuerzas de enlace de N—O en NO, NO^+ y NO^- , y describa las propiedades magnéticas de cada uno. (c) ¿Con cuáles moléculas diatómicas homonucleares neutras los iones NO^+ y NO^- son isoelectrónicos (con el mismo número de electrones)?
- [9.73]** Considere los orbitales moleculares de la molécula de P_2 . Asuma que los OM diatómicos del tercer periodo de la tabla periódica son análogos a los del segundo periodo.

(a) ¿Cuáles orbitales atómicos de valencia del P se utilizan para construir los OM de P_2 ? (b) La siguiente figura muestra un esquema de uno de los OM del P_2 . ¿Cuál es el rótulo de este OM? (c) En el caso de la molécula P_2 , ¿cuántos electrones ocupan el OM de la figura? (d) ¿Espera que la molécula de P_2 sea diamagnética o paramagnética? Explique su respuesta.



- [9.74]** La molécula de bromuro de yodo, IBr, es un compuesto interhalógeno. Suponga que los orbitales moleculares del IBr son análogos a la molécula diatómica homonuclear F_2 . (a) ¿Cuáles orbitales atómicos de valencia de I y de Br se utilizan para construir los OM del Br? (b) ¿Cuál es el orden de enlace de la molécula de IBr? (c) Uno de los OM de valencia del IBr aparece a continuación. ¿Por qué las contribuciones de estos orbitales atómicos a estos OM son de diferente tamaño? (d) ¿Cuál es el rótulo para este OM? (e) En el caso de la molécula de IBr, ¿cuántos electrones ocupan el OM?



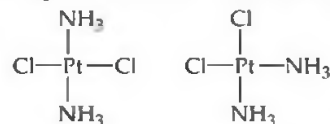
EJERCICIOS ADICIONALES

- 9.75** (a) ¿Cuál es el fundamento físico para el modelo RPECV? (b) Al aplicar el modelo RPECV, contamos un enlace doble o triple como un solo dominio de electrones. ¿Por qué se justifica esto?
- 9.76** Las moléculas SiF_4 , SF_4 y XeF_4 tienen fórmulas moleculares del tipo AF_4 , pero tienen geometrías moleculares diferentes. Prediga la forma de cada molécula, y explique por qué las formas difieren.
- [9.77]** Los vértices del tetraedro corresponden a las cuatro vértices alternados de un cubo. Mediante la geometría analítica, demuestre que el ángulo que se forma al conectar dos de los vértices a un punto en el centro del cubo es de 109.5° , el ángulo característico para las moléculas tetraédricas.
- 9.78** Considere la molécula PF_4Cl . (a) Represente una estructura de Lewis para la molécula, y prediga su geometría de dominios de electrones. (b) ¿Cuál espera que ocupe mayor espacio, un enlace P—F o un enlace P—Cl? Explique su respuesta. (c) Prediga la geometría molecular del PF_4Cl . ¿De qué manera su respuesta al inciso (b) influye en la respuesta de este inciso? (d) ¿Espera que la molécula se distorsione de su geometría de dominios de electrones ideal? Si es así, ¿cómo sería esa distorsión?
- 9.79** A partir de las estructuras de Lewis, determine el número de enlaces σ y enlaces π en cada una de las siguientes moléculas o iones: (a) CO_2 ; (b) ion tiocianato, NCS^- ; (c) formaldehído, H_2CO ; (d) ácido fórmico, $HCOOH$, el cual tiene un átomo de H y dos átomos de O unidos al C.
- 9.80** La molécula de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, le confiere a la leche agria su desagradable sabor ácido. (a) Represente la estructura de Lewis para la molécula, asumiendo que el carbono siempre forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. (b) ¿Cuántos enlaces π y cuántos enlaces σ existen en la molécula? (c) ¿Cuál enlace CO es el más corto en la molécula? (d) ¿Cuál es la hibridación de los orbitales atómicos alrededor de cada átomo de carbono asocia-

do con dicho enlace corto? (e) ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados alrededor de cada átomo de carbono en la molécula?

- 9.81** La molécula de PF_3 tiene un momento dipolar de 1.03 D, pero el BF_3 tiene un momento dipolar igual a cero. ¿Cómo puede explicar la diferencia?

- 9.82** Existen dos compuestos de la fórmula $Pt(NH_3)_2Cl_2$:



El compuesto de la derecha, *cisplatino*, se utiliza en la terapia contra el cáncer. El compuesto de la izquierda, *transplatino*, es ineficaz para el tratamiento contra el cáncer. Ambos compuestos tienen una geometría cuadrada plana. (a) ¿Cuál compuesto tiene un momento dipolar diferente de cero? (b) La razón por la cual el cisplatino es un buen medicamento contra el cáncer es que se une fuertemente al ADN. Las células cancerígenas se dividen con rapidez, lo que produce mucho ADN. Por consecuencia el cisplatino mata a las células cancerígenas más rápido que a las células normales. Sin embargo, dado que las células normales también elaboran ADN, el cisplatino también ataca a las células sanas, lo que provoca efectos colaterales desagradables. (c) La forma en que ambas moléculas se unen al ADN está relacionada con los iones Cl^- que salen del ion Pt, para remplazarlos por dos nitrógenos en el ADN. Represente un esquema en el cual una línea vertical larga represente un fragmento de ADN. Represente los fragmentos de $Pt(NH_3)_2$ del cisplatino y del transplatino mediante su forma apropiada. Puede representarlos también unidos a su línea de ADN. ¿Puede explicar a partir de su representación por qué la forma del cisplatino ocasiona que se una al ADN de manera más efectiva que el transplatino?

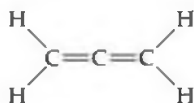
- [9.83] Las longitudes de enlace O—H en la molécula de agua (H_2O) son de 0.96 Å, y el ángulo de enlace H—O—H es de 104.5°. El momento dipolar de la molécula de agua es de 1.85 D. (a) ¿En qué direcciones apuntan los dipolos de enlace de los enlaces O—H?, ¿en qué dirección apunta el vector del momento dipolar de la molécula de agua? (b) ¿Calcule la magnitud del dipolo de enlace de los enlaces O—H. *Nota:* tendrá que utilizar la suma de vectores para hacer esto. (c) Compare su respuesta del inciso (b) con los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno (Tabla 8.3). ¿Es congruente su respuesta con la electronegatividad relativa del oxígeno?

- [9.84] La reacción de tres moléculas de flúor gaseoso con un átomo de Xe produce la sustancia hexafluoruro de xenón, XeF_6 :



- (a) Represente la estructura de Lewis para el XeF_6 . (b) Si intenta utilizar el modelo RPECV para predecir la geometría molecular del XeF_6 , se meterá en un problema. ¿Cuál es? (c) ¿Qué puede hacer para resolver la dificultad en el inciso (b)? (d) Sugiera el esquema de hibridación para el átomo de Xe en XeF_6 . (e) La molécula de IF_7 tiene una estructura bipiramidal pentagonal (cinco átomos de flúor ecuatoriales en los vértices de un pentágono regular y dos átomos de flúor axiales). Basándose en la estructura del IF_7 , sugiera una estructura para el XeF_6 .

- [9.85] La estructura de Lewis para el aleno es

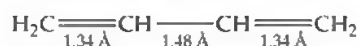


Represente un diagrama de la estructura de este modelo que es análogo a la figura 9.27. Además, conteste a las tres preguntas siguientes: (a) ¿La molécula es plana? (b) ¿Tiene un momento dipolar diferente de cero? (c) ¿Podría describir al enlace del aleno como deslocalizado? Explique su respuesta.

- [9.86] El ion azida, N_3^- , es lineal con dos enlaces N—N de igual longitud, 1.16 Å. (a) Represente la estructura de Lewis para el ion azida. (b) Con referencia a la tabla 8.5, ¿se puede observar que la longitud de enlace N—N es consistente con su estructura de Lewis? (c) ¿Cuál es el esquema de hibridación que se esperaría en cada uno de los átomos de nitrógeno en N_3^- ? (d) Muestre cuáles orbitales hibridados y no hibridados están involucrados en la formación de enlaces σ y π en N_3^- . (e) Con frecuencia se observa que los enlaces σ involucrados en un orbital híbrido sp son más cortos que los involucrados solamente en los orbitales híbridos sp^2 o sp^3 . ¿Podría proponer una razón para esto?, ¿Esta observación es aplicable a las longitudes de enlace en el N_3^- observadas?

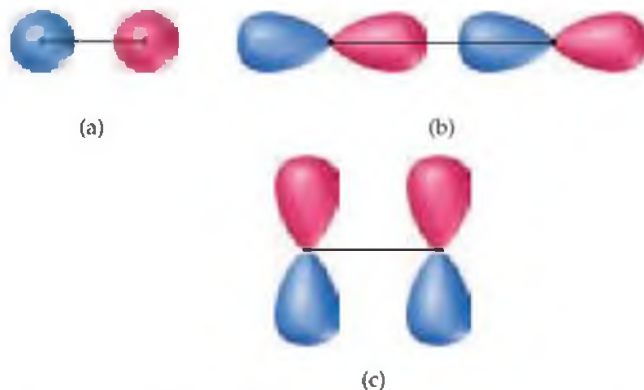
- [9.87] En el ozono, O_3 , los dos átomos de oxígeno en los extremos de la molécula son equivalentes entre sí. (a) ¿Cuál es la mejor opción de esquema de hibridación para los átomos de ozono? (b) Para cada una de las formas de resonancia del ozono, ¿cuáles orbitales se utilizan para formar enlaces y cuáles para contener pares de electrones no enlazantes? (c) ¿Cuáles de los orbitales se pueden utilizar para deslocalizar los electrones π ? (d) ¿Cuántos electrones están deslocalizados en el sistema π del ozono?

- 9.88 El butadieno, C_4H_6 , es una molécula plana que tiene las siguientes longitudes de enlace carbono-carbono:



- (a) Prediga los ángulos de enlace alrededor de cada uno de los átomos de carbono, y represente un esquema de la molécula. (b) Compare las longitudes de enlace con las longitudes de enlace promedio que aparecen en la tabla 8.5. ¿Puede explicar las diferencias?

- [9.89] Los esquemas que aparecen a continuación muestran las funciones de onda de los orbitales atómicos (con fases) utilizadas para construir algunos de los OM de una molécula diatómica homonuclear. Para cada esquema, determine el OM resultante de la combinación de las funciones de onda de los orbitales atómicos como aparecen dibujadas. Utilice las mismas formas de representar los OM, tal y como aparecen en el recuadro “Una panorámica detallada” acerca de las fases.



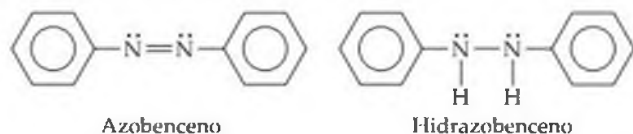
- [9.90] El ion *ciclopentadienuro* tiene la fórmula C_5H_5^- . El ion está compuesto por un pentágono regular de átomos de C, cada uno enlazado a dos de sus C vecinos, con un átomo de hidrógeno enlazado a cada átomo de C. Todos los átomos se encuentran en el mismo plano. (a) Represente una estructura de Lewis del ion. De acuerdo con su estructura, ¿los cinco átomos de C tienen la misma hibridación? Explique su respuesta. (b) Por lo general, los químicos representan a este ion como si tuviera una hibridación sp^2 en cada átomo de C. ¿Es consistente esa representación con su respuesta al inciso (a)? (c) Su estructura de Lewis debiera mostrar un par de electrones no enlazantes. Bajo la suposición del inciso (b), ¿en qué tipo de orbital debe residir este par no enlazante? (d) ¿Existen estructuras de resonancia equivalentes a la estructura de Lewis que representó en el inciso (a)? Si es así, ¿cuántas? (e) Con frecuencia, el ion se representa como un pentágono con un círculo en su interior. ¿Esta representación es consistente con su respuesta al inciso (d)? Explique. (f) Con frecuencia, tanto el benceno como el ion *ciclopentadienuro* son descritos como sistemas que contienen seis electrones π . ¿Qué cree que significa esta descripción?

- 9.91 Escriba la configuración electrónica para el primer estado excitado del N_2 , es decir, el estado con el electrón de más alta energía que se mueve al siguiente nivel de energía disponible. (a) ¿El nitrógeno en su primer estado excitado es diamagnético o paramagnético? (b) ¿Es más fuerte o más débil la fuerza del enlace N—N en el primer nivel excitado comparada con la fuerza del estado basal? Explique su respuesta.

- 9.92 La figura 9.47 muestra la manera en que las propiedades magnéticas de un compuesto se pueden medir de manera experimental. Al realizar tales mediciones, por lo general la muestra se cubre por una atmósfera de gas nitrógeno puro en lugar de aire. ¿Por qué cree que se hace esto?

- 9.93 Los colorantes azo son colorantes orgánicos que se utilizan en muchas aplicaciones, como en la tinción de telas. Muchos colorantes azo son derivados de la sustancia orgánica conocida como *azobenceno*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Una sustancia estrechamente

relacionada es el *hidrazobenceno*, $C_{12}H_{12}N_2$. Las estructuras de Lewis de estas dos sustancias son:



Recuerde la notación abreviada utilizada para el benceno. (a) ¿Cuál es la hibridación del átomo de N en cada una de las sustancias? (b) ¿Cuántos orbitales atómicos no hibridados existen en los átomos de N y de C en cada una de las sustancias? (c) Prediga los ángulos N—N—C en cada una de las sustancias. (d) Se dice que el azobenceno tiene mayor deslocalización de sus electrones π que el *hidrazobenceno*. Explique esta afirmación considerando sus respuestas a los incisos (a) y (b). (e) Todos los átomos del azobenceno están sobre un plano, mientras que los del *hidrazobenceno* no. ¿Esta observación es consistente con la afirmación del inciso (d)? (f) El azobenceno tiene un color rojo-naranja intenso, mientras que el *hidrazobenceno* es casi incoloro. ¿Qué molécula sería más apropiada para utilizarse en un dispositivo de conversión de energía solar? (Vea el recuadro “La química en acción” para obtener mayor información acerca de las celdas solares).

- [9.94] (a) Usando sólo los orbitales atómicos de valencia de un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor, ¿cuántos OM esperaríamos para la molécula de HF? (b) ¿Cuántos OM del inciso (a) estarán ocupados por los electrones? (c) ¿Cree que el diagrama de OM que aparece en la figura 9.49 se puede utilizar para describir los OM de la molécula de HF? ¿Por qué sí o por qué no? (d) Resulta que la diferencia de energías entre los orbitales atómicos de valencia del H y del F

son suficientemente diferentes, de manera que podemos ignorar la interacción del orbital 1s del hidrógeno con el orbital 2s del flúor. El orbital 1s del hidrógeno se combinará sólo con un orbital 2p del flúor. Represente esquemas que muestren la orientación apropiada de los tres orbitales 2p del F que interactúan con un orbital 1s del H. ¿Cuál de los orbitales 2p puede realmente formar un enlace con un orbital 1s, asumiendo que los átomos están en el eje z? (e) En el esquema más aceptado del HF, todos los demás orbitales atómicos del flúor se mueven con la misma energía en el diagrama de niveles de energía del orbital molecular para el HF. A éstos se les conoce como “orbitales no enlazantes”. Represente el diagrama de niveles de energía del HF utilizando esta información, y calcule el orden de enlace (los electrones no enlazantes no contribuyen al orden de enlace). (f) Revise la estructura de Lewis para el HF, ¿en dónde se encuentran los electrones no enlazantes?

- [9.95] El monóxido de carbono, CO, es isoelectrónico con respecto al N_2 . (a) Represente una estructura de Lewis para el CO que cumpla la regla del octeto. (b) Asuma que el diagrama de la figura 9.49 se puede utilizar para describir los OM del CO. ¿Cuál es la predicción del orden de enlace para el CO? ¿La respuesta es congruente con la estructura de Lewis que representó en el inciso (a)? (c) Experimentalmente, descubrimos que los electrones de más alta energía del CO residen en un OM de tipo σ . ¿Esta observación es consistente con la figura 9.49? si no lo es, ¿cuál modificación debemos hacer en el diagrama? ¿Cómo se relaciona esta modificación con la figura 9.45? (d) ¿Esperaría que los OM π_{2p} del CO tengan la misma contribución de los orbitales atómicos de los átomos de C y de O? si no, ¿qué átomo tendría la mayor contribución?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 9.96 Un compuesto formado por 2.1% de H, 29.8% de N y 68.1% de O tiene una masa molar de aproximadamente 50 g/mol. (a) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto? (b) ¿Cuál es su estructura de Lewis si el H está enlazado con el O? (c) ¿Cuál es la geometría de la molécula? (d) ¿Cuál es la hibridación de los orbitales alrededor del átomo de N? (e) ¿cuántos enlaces σ y π existen en la molécula?

- 9.97 El tetrafluoruro de azufre (SF_4) reacciona lentamente con O_2 para formar tetrafluoruro monóxido de azufre (OSF_4) de acuerdo con la siguiente reacción no balanceada:

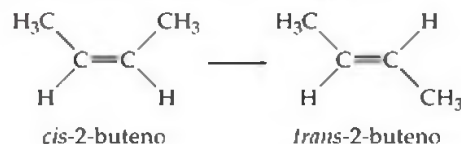


El átomo de O y los cuatro átomos de F en el OSF_4 están enlazados a un átomo central S. (a) Balancee la ecuación. (b) Escriba la estructura de Lewis del OSF_4 en la cual las cargas formales de todos los átomos sean igual a cero. (c) Utilice las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4) para estimar la entalpía de la reacción. ¿Es endotérmica o exotérmica? (d) Determine la geometría de dominios de electrones del OSF_4 , y escriba dos posibles geometrías moleculares para la molécula, de acuerdo con la geometría de dominios de electrones. (e) ¿Cuál de las geometrías moleculares del inciso (d) es más probable que se observe en la molécula? Explique su respuesta.

- [9.98] Los trihalogenuros de fósforo (PX_3) muestran la siguiente variación en el ángulo de enlace X—P—X: PF_3 , 96.3°; PCl_3 , 100.3°; PBr_3 , 101.0°; PI_3 , 102.0°. Por lo general esta tendencia se atribuye al cambio en la electronegatividad del halógeno. (a) Asuma que los dominios de electrones son del mismo tamaño, ¿qué valor de ángulo para X—P—X se

puede predecir mediante el modelo RPECV? (b) ¿Cuál es la tendencia general en el ángulo X—P—X al incrementarse la electronegatividad? (c) Mediante el modelo RPECV, explique la tendencia que se observa en el ángulo X—P—X al cambiar la electronegatividad de X. (d) De acuerdo con su respuesta del inciso (c), prediga la estructura del $PBrCl_4$.

- [9.99] La molécula 2-buteno, C_4H_8 , puede experimentar un cambio geométrico llamado *isomerización cis-trans*:



Como explicamos en el recuadro “La química y la vida” que habla sobre la química de la vista, dichas transformaciones se pueden inducir mediante la luz y son la clave de la vista humana. (a) ¿Cuál es la hibridación de los dos átomos centrales de carbono del 2-buteno? (b) La isomerización ocurre mediante la rotación alrededor al enlace central C—C. Con referencia a la figura 9.32, explique por qué el enlace π entre los dos átomos centrales de carbono se destruye a la mitad a través de la rotación del *cis-* a *trans*-2-buteno. (c) De acuerdo con las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4), ¿cuánta energía por molécula se debe proporcionar para romper el enlace π C—C? (d) ¿Cuál es la longitud de onda de luz más grande que proporcionará fotones con energía suficiente para romper el enlace π C—C y provocará su isomerización? (e) La longitud de onda de su respuesta al inciso (d) ¿se encuentra en la región visible

del espectro electromagnético? Comente sobre la importancia de este resultado para la vista humana.

- 9.100** (a) Compare las entalpías de enlace (Tabla 8.4) de los enlaces carbono-carbono sencillo, doble y triple para deducir una contribución promedio del enlace π a la entalpía. ¿Qué fracción de un enlace sencillo representa esta cantidad? (b) Haga una comparación similar de los enlaces nitrógeno-nitrógeno. ¿Qué puede observar? (c) Escriba las estructuras de Lewis de N_2H_4 , N_2H_2 y N_2 , y determine en cada caso la hibridación alrededor del nitrógeno. (d) Proponga una razón para la gran diferencia en sus observaciones de los incisos (a) y (b).

- 9.101** Utilice las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4) para estimar el ΔH para la atomización del benceno, C_6H_6 .



Compare este valor con el que se obtiene mediante los datos de ΔH_f° que aparecen en el apéndice C y la ley de Hess. ¿A qué atribuye la discrepancia tan grande entre los dos valores?

- 9.102** Para los átomos y las moléculas, las energías de ionización (Sección 7.4) están relacionadas con las energías de los orbitales: mientras menor sea la energía del orbital, más grande será la energía de ionización. Por lo tanto, la primera energía de ionización de una molécula es una medida de la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO). Vea el recuadro “La química en acción” acerca de los orbitales y la energía. En la siguiente tabla aparecen las primeras energías de ionización de varias moléculas diatómicas en electrón-volts:

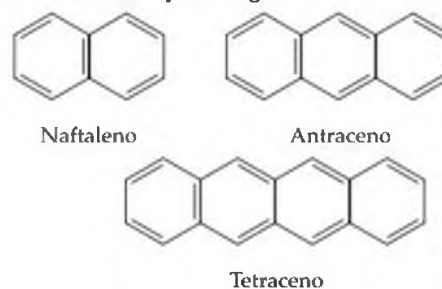
Molécula	I_1 (eV)
H_2	15.4
N_2	15.6
O_2	12.1
F_2	15.7

(a) Convierta estas energías de ionización a kJ/mol. (b) En la misma gráfica, grafique I_1 para los átomos H, N, O y F (Figura 7.11) e I_1 para las moléculas que se listan. (c) ¿Las energías de ionización de las moléculas siguen la misma tendencia periódica que las energías de ionización de los átomos? (d) Utilice los diagramas de niveles de energía de orbitales moleculares para explicar las tendencias en las energías de ionización de las moléculas.

- [9.103]** Muchos compuestos de los elementos llamados metales de transición contienen enlaces directos entre los átomos metálicos. Asumiremos que el eje z está definido como el eje de enlace metal-metal. (a) ¿Cuál de los orbitales 3d (Figura 6.24) se pueden utilizar para formar un enlace σ entre los átomos metálicos? (b) Haga un esquema de los OM de enlace σ_{3d} y antienlace σ_{3d}^* . (c) Con relación al recuadro “Un panorama detallado” acerca de la fase de los orbitales, explique por qué se genera un nodo en el OM σ_{3d}^* . (d) Elabore el diagrama de niveles de energía para la molécula Sc_2 , asumiendo que sólo es importante el orbital 3d del inciso (a). (e) ¿Cuál es el orden de enlace en Sc_2 ?

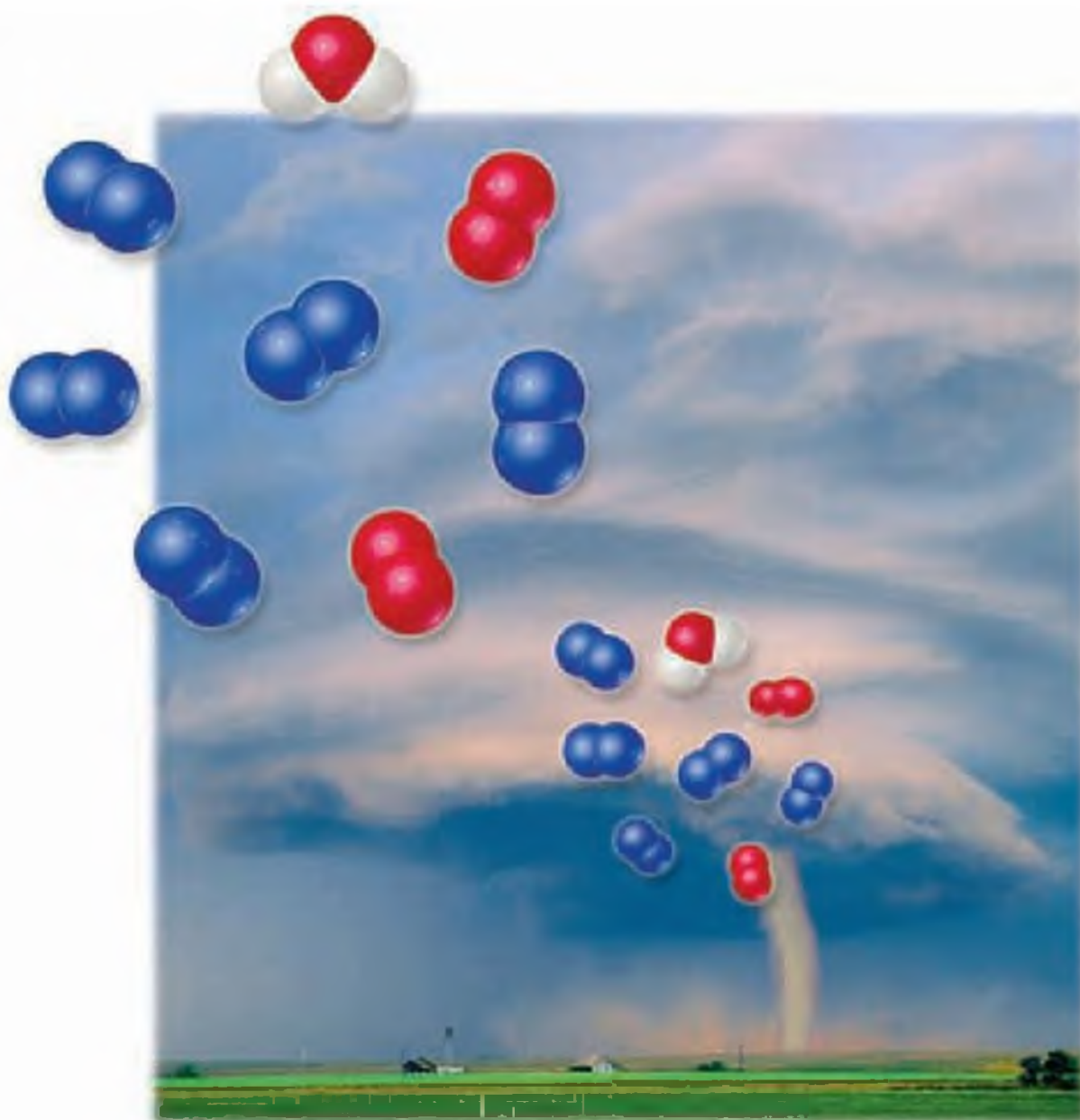
- [9.104]** Las moléculas orgánicas que aparecen a continuación son derivados del benceno en las cuales los anillos adicionales de seis miembros están “fusionados” en los extremos de los hexágonos. Los compuestos se muestran mediante el método usual de notación abreviada para las moléculas orgánicas. (a) Determine la fórmula empírica del benceno y la de estos tres compuestos. (b) Suponga que se le da una muestra de

uno de los compuestos. ¿Se podría utilizar un análisis de combustión para determinar sin ambigüedades de cuál de los compuestos se trata? (c) El naftaleno, que es el componente activo en las bolitas de naftalina, es un sólido blanco. Escriba una ecuación balanceada para la combustión del naftaleno a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. (d) Mediante el uso de la estructura de Lewis para el naftaleno que aparece a continuación y de las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4, estime el calor de combustión del naftaleno, en kJ/mol. (e) ¿Se espera que el naftaleno, el antraceno y el tetraceno tengan múltiples estructuras de resonancia? Si es así, represente las estructuras de resonancia adicionales para el naftaleno. (f) El benceno, el naftaleno y el antraceno son incoloros, pero el tetraceno es de color naranja. ¿Qué implica esto con respecto a los espacios de energía HOMO-LUMO relativos en estas moléculas? Vea el recuadro “La química en acción” sobre los orbitales y la energía.



- [9.105]** Los orbitales moleculares de antienlace se pueden utilizar para formar enlaces hacia otros átomos en una molécula. Por ejemplo, los átomos de metales pueden utilizar los orbitales d apropiados para traslaparse con los orbitales π_{2p}^* de la molécula de monóxido de carbono. A esto se le llama retroenlace $d-\pi$. (a) Represente un sistema de ejes coordenados en el cual el eje y es vertical en el plano del papel y el eje x es horizontal. Escriba “M” en el origen para denotar un átomo metálico. (b) Ahora, sobre el eje x a la derecha de M, represente la estructura de Lewis de una molécula de CO, con el carbono más cercano a M. El eje de enlace CO debe coincidir con el eje x. (c) Represente el orbital π_{2p}^* de CO, con fases (vea el recuadro “Un panorama detallado”, acerca de las fases) en el plano del papel. Dos lóbulos deben apuntar hacia M. (d) Ahora represente el orbital d_{xy} de M, con sus fases. ¿Puede ver como se traslaparán con el orbital π_{2p}^* de CO? (e) ¿Qué tipo de enlace se forma con los orbitales entre M y C, σ o π ? (f) Prediga qué sucede con la fuerza de enlace del CO en un complejo metal-CO, comparado con el CO sólo.

- [9.106]** Puede imaginarse los enlaces de la molécula de Cl_2 de distintas maneras. Por ejemplo, puede representar el enlace $Cl-Cl$ con dos electrones, en donde cada uno proviene de los orbitales 3p de un átomo de Cl que apuntan en la dirección apropiada. Sin embargo, también puede pensar en orbitales híbridos. (a) Represente la estructura de Lewis de la molécula de Cl_2 . (b) ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de Cl? (c) En este caso, ¿qué tipo de traslape de orbitales forma el enlace $Cl-Cl$? (d) Imagine que puede medir las posiciones de los pares de electrones solitarios en el Cl_2 . ¿Cómo distinguiría los modelos de enlace de orbitales atómicos y de orbitales híbridos mediante este conocimiento? (e) También puede tratar al Cl_2 utilizando la teoría del orbital molecular para obtener un diagrama de niveles de energía similar al del F_2 . Diseñe un experimento que le pudiera indicar si el diagrama de OM para el Cl_2 es el mejor, asumiendo que puede medir con facilidad las longitudes de enlace, las energías de enlace y las propiedades de absorción de luz para cualquier especie ionizada.



UN TORNADO ES UNA COLUMNA DE AIRE QUE GIRA VIOLENTAMENTE caracterizada por una nube en forma de embudo. Un tornado puede alcanzar hasta 100 m de diámetro con velocidades de viento que se aproximan a los 500 km/h.

A CONTINUACIÓN...

10.1 Características de los gases

Comenzamos comparando las características que distinguen a los gases de los líquidos y los sólidos.

10.2 Presión

Después estudiaremos la *presión* de los gases, cómo se mide, y las unidades que se utilizan para expresarla. También consideraremos la atmósfera terrestre y la presión que ejerce.

10.3 Las leyes de los gases

Consideraremos que el estado de un gas puede expresarse en términos de su volumen (V), presión (P), temperatura (T) y cantidad del gas (n). Analizaremos varias relaciones empíricas entre V , P , T y n , las cuales se conocen como *leyes de los gases*.

10.4 La ecuación del gas ideal

Veremos que, cuando se consideran juntas, las leyes empíricas de los gases dan como resultado la *ecuación del gas ideal*, $PV = nRT$. Aunque ningún gas real cumple con exactitud la ecuación del gas ideal, la mayoría de los gases la cumplen de manera muy aproximada en las condiciones de temperatura y presión que más interesan.

10.5 Otras aplicaciones de la ecuación del gas ideal

Es posible utilizar la ecuación del gas ideal para realizar muchos cálculos útiles, como el de la densidad o la masa molar de un gas.

10.6 Mezclas de gases y presiones parciales

Veremos que en una mezcla de gases, cada componente ejerce una presión que forma parte de la presión total. Esta *presión parcial* es la presión que el componente ejercería si estuviera solo.

10.7 Teoría cinética-molecular

Analizaremos esta teoría de los gases, la cual nos ayudará a comprender el comportamiento de los gases, incluyendo su presión y temperatura, en un nivel molecular. De acuerdo con la teoría, los átomos o moléculas que forman el gas se mueven con una energía cinética promedio que es proporcional a la temperatura del gas.

10.8 Efusión y difusión molecular

Después veremos que la teoría cinética-molecular nos ayuda a explicar algunas propiedades de los gases, como la *efusión* a través de aberturas diminutas, y la *difusión*, es decir, el movimiento a través de otra sustancia.

10.9 Gases reales: desviaciones del comportamiento ideal

En esta sección consideraremos que los gases reales se desvían del comportamiento ideal, debido a que las moléculas de gas tienen un volumen finito, y debido a las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas. La *ecuación de van der Waals* proporciona una explicación más precisa del comportamiento de los gases reales en condiciones de presiones elevadas y temperaturas bajas.

EN LOS CAPÍTULO ANTERIORES aprendimos acerca de las estructuras electrónicas de los átomos y acerca de cómo se combinan éstos para formar moléculas y sustancias iónicas. Sin embargo, en la vida diaria no tenemos experiencias directas con los átomos. En cambio, encontramos la materia en forma de grandes colecciones

de átomos y moléculas que conforman los gases, líquidos y sólidos. Por ejemplo, las grandes colecciones de átomos y moléculas de la atmósfera son las responsables del clima; las brisas agradables y los ventarrones, la humedad y la lluvia. Los tornados, como el que aparece en la fotografía que inicia el capítulo, se forman cuando una masa de aire caliente y húmedo que se encuentra a baja altura converge con una masa de aire seco y frío que se encuentra a más altura. El flujo de aire resultante produce vientos que llegan a alcanzar velocidades de hasta 500 km/h (300 mph).

Fue el interés de John Dalton por las cuestiones climáticas lo que lo llevó a estudiar a los gases, y finalmente a proponer la teoría atómica de la materia. [↔ \(Sección 2.1\)](#) Ahora sabemos que las propiedades de los gases, líquidos y sólidos se comprenden con facilidad en términos del comportamiento de los átomos, iones y moléculas que los

constituyen. En este capítulo analizaremos las propiedades físicas de los gases y consideraremos cómo podemos comprender dichas propiedades en términos del comportamiento de sus moléculas. En el capítulo 11 nos enfocaremos en las propiedades físicas de los líquidos y sólidos.

10.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES

Por muchas razones, los gases representan la forma de la materia que es más fácil entender. Aunque muchas sustancias gaseosas distintas pueden tener propiedades químicas muy diferentes, se comportan de forma muy similar en lo que respecta a sus propiedades físicas. Por ejemplo, vivimos en una atmósfera compuesta por una mezcla de gases que conocemos como aire. El aire es una mezcla compleja de varias sustancias, principalmente N₂ (78%) y O₂ (21%), con pequeñas cantidades de otros gases, incluyendo el Ar (0.9%). Nosotros respiramos aire para absorber oxígeno, O₂, que sostiene la vida humana. El aire también contiene nitrógeno, N₂, que tiene propiedades químicas muy distintas a las del oxígeno, aunque esta mezcla se comporta físicamente como un material gaseoso.

Sólo algunos elementos existen como gases en condiciones normales de temperatura y presión: los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe) son gases monoatómicos, mientras que el H₂, N₂, O₂, F₂ y Cl₂ son gases diatómicos. Muchos compuestos moleculares también son gases. La tabla 10.1 ▼ presenta algunos de los compuestos gaseosos más comunes. Observe que todos estos gases están formados por completo de elementos no metálicos. Además, todos tienen fórmulas moleculares sencillas y, por lo tanto, tienen masas molares bajas. Las sustancias que son líquidas o sólidas en condiciones normales también pueden existir en estado gaseoso, y con frecuencia se les llama vapores. Por ejemplo, la sustancia H₂O puede existir como agua líquida, hielo sólido o vapor de agua.

En varios aspectos, los gases difieren significativamente de los sólidos y los líquidos. Por ejemplo, un gas se expande en forma espontánea para llenar el recipiente que lo contiene. En consecuencia, el volumen de un gas es igual al volumen del recipiente en donde se encuentra confinado. Los gases también son muy compresibles: cuando se aplica cierta presión a un gas, su volumen disminuye con facilidad. Por otra parte, los líquidos y sólidos no se expanden para llenar los recipientes que los contienen, y tampoco se comprimen con facilidad.

Los gases forman mezclas homogéneas unos con otros, independientemente de las identidades o proporciones relativas de los gases componentes. La atmósfera es un ejemplo excelente. Como otro ejemplo, cuando se mezcla agua con gasolina, ambos líquidos permanecen como capas separadas. En cambio, el vapor de agua y los vapores de la gasolina que se encuentran por encima de los líquidos forman una mezcla de gases homogénea.

Las propiedades características de los gases se deben a que las moléculas individuales se encuentran relativamente separadas. Por ejemplo, en el aire que respiramos, las moléculas ocupan alrededor del 0.1% del volumen total, y el resto es espacio vacío. Así, cada molécula se comporta en gran medida como si las demás no estuvieran presentes. Como resultado, diferentes gases se comportan de forma si-

TABLA 10.1 ■ Algunos compuestos comunes que son gases a temperatura ambiente

Fórmula	Nombre	Características
HCN	Cianuro de hidrógeno	Muy tóxico, olor tenue a almendras amargas
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno	Muy tóxico, olor a huevos podridos
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, incoloro, inodoro
CO ₂	Dióxido de carbono	Incoloro, inodoro
CH ₄	Metano	Incoloro, inodoro, inflamable
C ₂ H ₄	Etileno	Incoloro, madura la fruta
C ₃ H ₈	Propano	Incoloro, inodoro, gas embotellado
N ₂ O	Óxido nitroso	Incoloro, olor dulzón, gas hilarante
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	Tóxico, café rojizo, olor irritante
NH ₃	Amoníaco	Incoloro, olor picante
SO ₂	Dióxido de azufre	Incoloro, olor irritante

milar, aunque estén formados por moléculas distintas. Por el contrario, las moléculas individuales de un líquido se encuentran muy cercanas unas de otras, y quizá ocupan 70% del espacio total. Las fuerzas de atracción entre las moléculas mantienen junto al líquido.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la relación principal por la que las propiedades físicas entre una sustancia gaseosa y otra no difieren mucho?

10.2 PRESIÓN

Entre las propiedades de un gas que son más fáciles de medir se encuentran la temperatura, el volumen y la presión. Muchos de los primeros estudios de los gases se enfocaron en las relaciones que existen entre estas propiedades. Ya hemos explicado el volumen y la temperatura; ∞ (Sección 1.4) ahora consideremos el concepto de presión.

En términos generales, la **presión** transmite la idea de una fuerza, un empuje que tiende a mover algo en cierta dirección. La presión, P , es, de hecho, la fuerza, F , que actúa sobre un área dada, A .

$$P = \frac{F}{A} \quad \{10.1\}$$

Los gases ejercen una presión sobre cualquier superficie con la que están en contacto. Por ejemplo, el gas de un globo inflado, ejerce una presión sobre la superficie interna del globo.

La presión atmosférica y el barómetro

Usted y yo, los cocos y las moléculas de nitrógeno experimentamos una fuerza de atracción que nos jala hacia el centro de la Tierra. Por ejemplo, cuando un coco se desprende de una palmera, la fuerza de atracción gravitacional ocasiona que el coco se acelere hacia la Tierra, y aumenta su velocidad conforme su energía potencial se convierte en energía cinética. ∞ (Sección 5.1) Los átomos y las moléculas de la atmósfera también experimentan una aceleración gravitacional. Sin embargo, debido a que las partículas de un gas tienen masas tan pequeñas, sus energías de movimiento térmicas (sus energías cinéticas) superan a las fuerzas gravitacionales, de tal forma que todas las moléculas que conforman la atmósfera no sólo se agrupan en una delgada capa en la superficie de la Tierra. No obstante, la gravedad actúa y ocasiona que la atmósfera, como un todo, ejerza una presión sobre la superficie terrestre, creando una presión atmosférica.

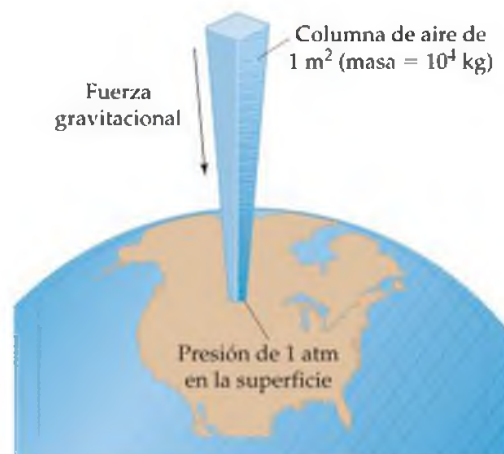
Podemos demostrar la existencia de la presión atmosférica hacia nosotros con una botella de plástico vacía, como las que se usan para el agua o refrescos embotellados. Si succionamos por la boca de la botella vacía, es probable que ocasionemos que se aplaste un poco. Cuando rompemos el vacío parcial que creamos, la botella recupera su forma original. ¿Qué ocasiona que la botella se aplaste cuando se reduce la presión interior, aun cuando sea poco lo que podamos reducirla con nuestros pulmones? Las moléculas de gas de la atmósfera ejercen una fuerza en el exterior de la botella, la cual es mayor que la fuerza que existe dentro de la botella cuando se ha extraído parte del gas cuando ha sido succionado.

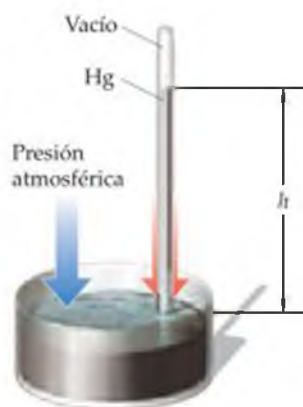
Podemos calcular la magnitud de la presión atmosférica de la siguiente forma: la fuerza, F , ejercida por cualquier objeto es el producto de su masa, m , por su aceleración, a ; es decir, $F = ma$. La aceleración producida por la gravedad de la Tierra sobre cualquier objeto localizado cerca de la superficie terrestre es de 9.8 m/s^2 . Ahora imagine una columna de aire con una sección transversal de 1 m^2 que se extiende a lo largo de toda la atmósfera (Figura 10.1 ▶). La columna tiene una masa de aproximadamente 10,000 kg. La fuerza ejercida por la columna sobre la superficie terrestre es

$$F = (10,000 \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2) = 1 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 1 \times 10^5 \text{ N}$$

▼ Figura 10.1 Presión atmosférica.

Ilustración de la forma en que la atmósfera terrestre ejerce presión sobre la superficie del planeta. La masa de una columna de la atmósfera con una sección transversal de exactamente 1 m^2 , y que se extiende hasta la parte superior de la atmósfera ejerce una fuerza de $1 \times 10^5 \text{ N}$.





▲ **Figura 10.2 Barómetro de mercurio.** La presión de la atmósfera sobre la superficie de mercurio (representada por la flecha azul) es igual a la presión de la columna de mercurio (flecha roja).

La unidad SI para la fuerza es $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ y se le conoce como *newton* (N): $1\text{ N} = 1\text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$. La presión ejercida por la columna es la fuerza dividida entre el área de la sección transversal, A , sobre la que se aplica la fuerza. Como nuestra columna de aire tiene un área de sección transversal de 1 m^2 , tenemos

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1 \times 10^5\text{ N}}{1\text{ m}^2} = 1 \times 10^5\text{ N}/\text{m}^2 = 1 \times 10^5\text{ Pa} = 1 \times 10^2\text{ kPa}$$

La unidad SI para la presión es N/m^2 , y se le conoce como **pascal** (Pa), en honor al científico y matemático francés Blaise Pascal (1623-1662), quien estudió la presión: $1\text{ Pa} = 1\text{ N}/\text{m}^2$. Una unidad relacionada que se utiliza en algunas ocasiones para reportar presiones es el **bar**, el cual equivale a 10^5 Pa . La presión atmosférica en el nivel del mar es de aproximadamente 100 kPa , o 1 bar . La presión atmosférica real en un lugar dado depende de las condiciones del clima y la altitud.

A principios del siglo XVII muchos científicos y filósofos creían que la atmósfera no tenía peso. Evangelista Torricelli (1608-1647), quien fue un estudiante de Galileo, demostró que esto no era cierto. Inventó el **barómetro** (Figura 10.2 ◀), un dispositivo compuesto por un tubo de vidrio de más de 760 mm de largo, cerrado por un extremo, y completamente lleno de mercurio, el cual luego invirtió sobre un recipiente que contenía más mercurio (cuando se utilice este dispositivo se debe cuidar que no entre aire en el tubo). Cuando el tubo lleno de mercurio se invierte en el recipiente con mercurio, algo de mercurio fluye fuera del tubo, pero queda una columna de mercurio en él. Torricelli afirmaba que la superficie de mercurio del recipiente experimentaba la fuerza (o el peso) completa, de la atmósfera terrestre, la cual empuja al mercurio hacia arriba en el tubo hasta que la presión ejercida por la columna de mercurio iguale a la presión atmosférica en la base del tubo. Por lo tanto, la altura, h , de la columna de mercurio es una medida de la presión atmosférica, y cambia conforme ésta se modifica.

La explicación propuesta por Torricelli enfrentó una feroz oposición. Algunos afirmaban que era imposible que hubiera un vacío en la parte superior del tubo. Dijeron, “la naturaleza no permite un vacío!” Pero Torricelli también tenía seguidores. Por ejemplo, Blaise Pascal hizo que llevaran uno de los barómetros hasta la cima del Puy de Dome, una montaña volcánica en el centro de Francia y comparó sus lecturas con otro barómetro igual que colocó al pie de la montaña. A medida que el barómetro ascendía por la montaña, la altura de la columna de mercurio disminuía, como esperaba, ya que la cantidad de la atmósfera que ejerce presión sobre la superficie disminuye conforme uno sube. Éstos y otros experimentos realizados por científicos prevalecieron finalmente, y la idea de que la atmósfera tiene peso se aceptó después de muchos años.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre con la altura de la columna de mercurio en un barómetro conforme nos movemos hacia una altitud mayor, y por qué?

La **presión atmosférica estándar**, la cual corresponde a la presión típica en el nivel del mar, es la presión suficiente para sostener una columna de mercurio de 760 mm de altura. En las unidades SI esta presión es igual a $1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$. La presión atmosférica estándar define algunas unidades comunes que no pertenecen al SI utilizadas para expresar presiones de los gases, como la **atmósfera** (atm) y los **milímetros de mercurio** (mm Hg). Esta última unidad también se conoce como **torr**, en honor a Torricelli.

$$1\text{ atm} = 760\text{ mm Hg} = 760\text{ torr} = 1.01325 \times 10^5\text{ Pa} = 101.325\text{ kPa}$$

Observe que las unidades mm Hg y torr son equivalentes: $1\text{ torr} = 1\text{ mm Hg}$.

Por lo general expresaremos la presión de un gas en unidades de atm, Pa (o kPa), o torr, por lo que es conveniente que adquiera práctica para convertir presiones de gases de un conjunto de unidades a otro.

EJERCICIO RESUELTO 10.1 | Conversión de unidades de presión

(a) Convierta 0.357 atm a torr. (b) Convierta 6.6×10^{-2} torr a atm. (c) Convierta 147.2 kPa a torr.

SOLUCIÓN

Análisis: En cada caso nos dan la presión en una unidad y se nos pide convertirla en otra unidad. Por lo tanto, nuestra tarea es elegir los factores de conversión apropiados.

Estrategia: Utilizaremos el análisis dimensional para realizar las conversiones deseadas.

Resolución:

(a) Para convertir atmósferas a torr, utilizamos la relación $760 \text{ torr} = 1 \text{ atm}$:

$$(0.357 \text{ atm}) \left(\frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} \right) = 271 \text{ torr}$$

Observe que las unidades se cancelan de la forma requerida.

(b) Utilizamos la misma relación que en el inciso (a). Para hacer que las unidades adecuadas se cancelen, debemos utilizar el factor de conversión de la siguiente forma:

$$(6.6 \times 10^{-2} \text{ torr}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \right) = 8.7 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

(c) La relación $760 \text{ torr} = 101.325 \text{ kPa}$ nos permite escribir un factor de conversión adecuado para este problema:

$$(147.2 \text{ kPa}) \left(\frac{760 \text{ torr}}{101.325 \text{ kPa}} \right) = 1104 \text{ torr}$$

Comprobación: En cada caso observe la magnitud de la respuesta y compárela con el valor inicial. El torr es una unidad mucho más pequeña que la atmósfera, por lo que esperamos que la respuesta numérica de (a) sea mayor que la cantidad inicial, y que la de (b) sea más pequeña. En (c), observe que hay casi 8 torr por cada kPa, por lo que la respuesta numérica en torr debe ser aproximadamente 8 veces mayor que su valor en kPa, lo que es consistente con nuestro cálculo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) En países que utilizan el sistema métrico, como Canadá, la presión atmosférica en los informes del clima es dada en unidades de kPa. Convierta una presión de 745 torr a kPa. (b) Una unidad de presión inglesa, que en ocasiones se utiliza en ingeniería es libras por pulgada cuadrada (lb/in^2), o psi: $1 \text{ atm} = 14.7 \text{ lb}/\text{in}^2$. Si una presión se informa como 91.5 psi, exprese la medición en atmósferas.

Respuestas: (a) 99.3 kPa, (b) 6.22 atm.

Podemos utilizar varios dispositivos para medir las presiones de los gases confinados. Por ejemplo, los medidores de neumáticos miden la presión del aire en las llantas de los automóviles y bicicletas. En los laboratorios algunas veces utilizamos un dispositivo llamado *manómetro*. El principio de funcionamiento de un manómetro es similar al del barómetro, como muestra el Ejercicio resuelto 10.2.

EJERCICIO RESUELTO 10.2 | Uso de un manómetro para medir la presión de un gas

Cierta día el barómetro de un laboratorio indica que la presión atmosférica es de 764.7 torr. Se coloca una muestra de gas en un matraz conectado a un manómetro de mercurio con un extremo abierto, como muestra la figura 10.3. Se utiliza un metro para medir la altura del mercurio por encima de la base del manómetro. El nivel de mercurio en el extremo abierto del manómetro tiene una altura de 136.4 mm, y el mercurio en el extremo que está en contacto con el gas tiene una altura de 103.8 mm. ¿Cuál es la presión del gas en (a) atmósferas, (b) en kPa?

SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan la presión atmosférica (764.7 torr) y las alturas del mercurio en los dos extremos del manómetro, y se nos pide determinar la presión del gas en el matraz. Sabemos que esta presión debe ser mayor que la atmosférica, ya que el nivel del manómetro del lado del matraz (103.8 mm) es menor que el del lado abierto a la atmósfera (136.4 mm), como indica la figura 10.3.

Estrategia: Utilizaremos la diferencia de altura entre los dos extremos (h en la figura 10.3) para obtener la cantidad con la que la presión del gas excede a la presión atmosférica. Como se utiliza un manómetro de mercurio de extremos abierto, la diferencia de altura mide directamente la diferencia de presión en mm Hg o torr entre el gas y la atmósfera.



$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_h$$

▲ **Figura 10.3 Manómetro de mercurio.** Este dispositivo en ocasiones se utiliza en el laboratorio para medir las presiones de gases cercanas a la presión atmosférica.

Resolución:

(a) La presión del gas es igual a la presión atmosférica más h :

$$\begin{aligned} P_{\text{gas}} &= P_{\text{atm}} + h \\ &= 764.7 \text{ torr} + (136.4 \text{ torr} - 103.8 \text{ torr}) \\ &= 797.3 \text{ torr} \end{aligned}$$

Convertimos la presión del gas a atmósferas:

$$P_{\text{gas}} = (797.3 \text{ torr}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \right) = 1.049 \text{ atm}$$

(b) Para calcular la presión en kPa, empleamos el factor de conversión entre atmósferas y kPa:

$$1.049 \text{ atm} \left(\frac{101.3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}} \right) = 106.3 \text{ kPa}$$

Comprobación: La presión calculada es un poco más de una atmósfera. Esto tiene sentido, ya que anticipamos que la presión en el matraz sería mayor que la presión de la atmósfera que actúa sobre el manómetro, la cual es un poco mayor que una atmósfera estándar.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Convierta una presión de 0.975 atm en Pa y kPa.

Respuestas: 9.88×10^4 Pa y 98.8 kPa.

*La química y la vida***PRESIÓN ARTERIAL**

El corazón humano bombea sangre hacia las partes del cuerpo a través de las arterias, y la sangre regresa al corazón a través de las venas. Cuando se mide la presión arterial de una persona, se reportan dos valores, como 120/80 (120 sobre 80), lo cual es una lectura normal. La primera medición es la *presión sistólica*, la presión máxima cuando el corazón está bombeando. La segunda es la *presión diastólica*, la presión cuando el corazón se encuentra en la parte de descanso de su ciclo de bombeo. Las unidades asociadas con estas mediciones de presión son torr.

La presión arterial se mide utilizando un medidor de presión conectado a una funda o saco cerrado, lleno de aire que se coloca como un torniquete en el brazo (Figura 10.4 ▶). El medidor de presión puede ser un manómetro de mercurio o algún otro dispositivo. La presión del aire dentro de la funda se aumenta mediante una pequeña bomba hasta que está por arriba de la presión sistólica y evita el flujo de sangre. Luego, la presión del aire dentro de la funda se reduce lentamente hasta que la sangre comienza a bombear de nuevo a través de la arteria, lo cual se detecta por medio de un estetoscopio. En este punto, la presión dentro de la funda es igual a la presión que la sangre ejerce en el interior de las arterias. La lectura del medidor da la presión sistólica. Después, la presión dentro de la funda se reduce aún más hasta que la sangre fluye con libertad. En este punto, la presión es la diastólica.



▲ **Figura 10.4** Medición de la presión arterial.

La *hipertensión* es la presencia de una presión arterial elevada de manera anormal. El criterio usual para determinar la hipertensión es una presión arterial mayor que 140/90, aunque estudios recientes sugieren que los riesgos en la salud aumentan cuando las lecturas de la sistólica superan los 120. La hipertensión aumenta demasiado la carga de trabajo sobre el corazón y somete a esfuerzos en las paredes de los vasos sanguíneos de todo el cuerpo. Este efecto aumenta el riesgo de sufrir aneurismas, ataques cardíacos y apoplejías.

10.3 LAS LEYES DE LOS GASES

Experimentos realizados con un gran número de gases revelan que se necesitan cuatro variables para definir la condición física o *estado*, de un gas: temperatura, T ; presión, P ; volumen, V , y la cantidad de gas, la cual por lo general se expresa como el número de moles, n . Las ecuaciones que expresan las relaciones entre T , P , V y n se conocen como *leyes de los gases*. Como el volumen se mide fácilmente, las primeras leyes de los gases que se estudiaron expresaban el efecto de una de las variables sobre el volumen manteniendo constantes las dos variables restantes.



◀ **Figura 10.5** Una aplicación de la relación presión-volumen. El volumen del gas de este globo meteorológico aumentará conforme ascienda a las regiones altas de la atmósfera, donde la presión atmosférica es menor que en la superficie terrestre.

Relación presión-volumen: ley de Boyle

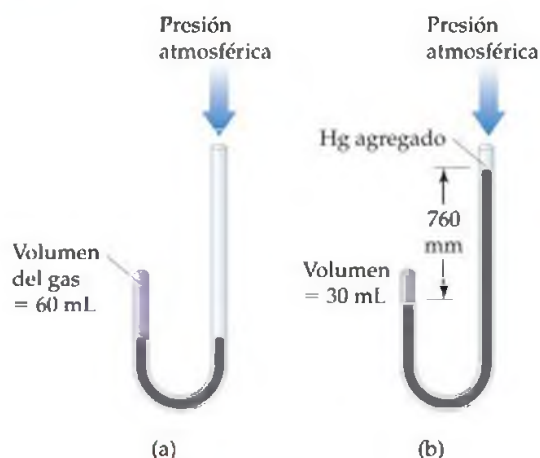
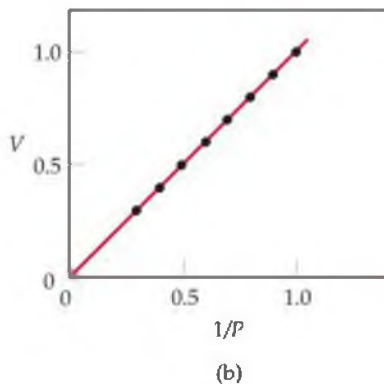
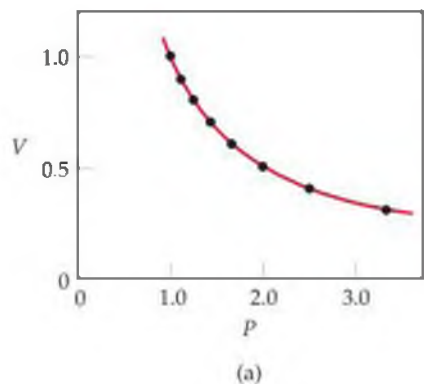
Si la presión de un globo disminuye, el globo se expande. Es por esto que los globos meteorológicos se expanden conforme se elevan en la atmósfera (Figura 10.5 ▲). Por el contrario, cuando un volumen de gas se comprime, la presión del gas aumenta. El químico inglés Robert Boyle (1627-1691) fue el primero en investigar la relación entre la presión de un gas y su volumen.

Para realizar sus experimentos con gases, Boyle utilizó un tubo en forma de J, como el que muestra la figura 10.6 ►. En el tubo de la izquierda, una cantidad de gas queda atrapada sobre una columna de mercurio. Boyle cambió la presión del gas añadiendo mercurio al tubo. Encontró que el volumen del gas disminuyó cuando la presión aumentó. Por ejemplo, al duplicar la presión ocasionó que el volumen del gas disminuyera a la mitad de su valor original.

La **ley de Boyle**, la cual resume estas observaciones, establece que *el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a una temperatura constante, es inversamente proporcional a la presión*. Cuando dos mediciones son inversamente proporcionales, una se hace más pequeña cuando la otra se hace más grande. La ley de Boyle puede expresarse en forma matemática como

$$V = \text{constante} \times \frac{1}{P} \quad \text{o} \quad PV = \text{constante} \quad [10.2]$$

El valor de la constante depende de la temperatura y de la cantidad de gas en la muestra. La gráfica de V en función de P en la figura 10.7(a) ▼ muestra el tipo de curva que se obtiene para una cantidad dada de gas a una temperatura fija. Cuando graficamos V en función de $1/P$, obtenemos una relación lineal [Figura 10.7(b)].

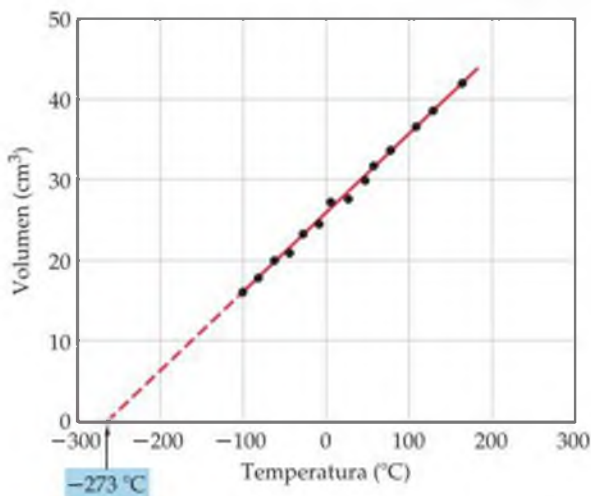


▲ **Figura 10.6** Ilustración del experimento de Boyle que relaciona la presión y el volumen. En (a), el volumen del gas atrapado en el tubo en forma de J es de 60 mL cuando la presión del gas es de 760 torr. Cuando se agrega más mercurio, como vemos en (b), el gas atrapado se comprime. El volumen es de 30 mL cuando su presión total es de 1520 torr, lo que corresponde a la presión atmosférica más la presión ejercida por la columna de mercurio de 760 mm.

◀ **Figura 10.7** Gráficas basadas en la ley de Boyle. (a) Volumen en función de la presión. (b) Volumen en función de $1/P$.



▲ **Figura 10.8 Ilustración del efecto de la temperatura sobre el volumen.** Cuando se vierte nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) sobre un globo, el gas que está dentro del globo se enfría y su volumen disminuye.



▲ **Figura 10.9 Gráfica basada en la ley de Charles.** A presión constante, el volumen de un gas encerrado aumenta conforme la temperatura aumenta. La línea punteada es una extrapolación de las temperaturas a las cuales la sustancia ya no es gaseosa.

Tan sencilla como parece, la ley de Boyle ocupa un lugar especial en la historia de la ciencia. Boyle fue el primero en desarrollar una serie de experimentos en los que de manera sistemática cambiaba una variable para determinar el efecto sobre otra variable. Los datos obtenidos de los experimentos se emplearon después para establecer una relación empírica; una “ley”.

Cada vez que respiramos aplicamos la ley de Boyle. La caja torácica, la cual se expande y se contrae, y el diafragma, un músculo que se encuentra debajo de los pulmones, controlan el volumen de los pulmones. La inhalación ocurre cuando la caja torácica se expande y el diafragma se mueve hacia abajo. Ambas acciones aumentan el volumen de los pulmones y, por lo tanto, disminuye la presión del gas que se encuentra en los pulmones. La presión atmosférica entonces fuerza la entrada de aire en los pulmones hasta que la presión en el interior de los pulmones es igual a la presión atmosférica. La exhalación invierte el proceso; la caja torácica se contrae y el diafragma se mueve hacia arriba, y ambas acciones disminuyen el volumen de los pulmones. El aumento de presión resultante expulsa el aire de los pulmones.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre con el volumen de un gas si duplica su presión, digamos de 1 a 2 atm, mientras su temperatura se mantiene constante?

Relación temperatura-volumen: ley de Charles

Los globos con aire caliente se elevan porque el aire se expande cuando se calienta. El aire caliente del globo es menos denso que el aire frío circundante a la misma presión. Esta diferencia de densidad ocasiona que el globo ascienda. Por el contrario, un globo se encoje cuando el gas en su interior se enfría, como vemos en la figura 10.8 ◀.

La relación entre el volumen de un gas y la temperatura fue descubierta en 1787 por el científico francés Jacques Charles (1746-1823). Charles descubrió que el volumen de una cantidad fija de gas a presión constante aumenta linealmente con la temperatura. Algunos datos típicos se muestran en la figura 10.9 ◀. Observe que la línea extrapolada (extendida), la cual aparece como una línea punteada, pasa por los $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$. También observe que se predice que el gas tendrá un volumen igual a cero a esta temperatura. Sin embargo, esta condición nunca se presenta debido a que todos los gases se licuan o se solidifican antes de alcanzar esta temperatura.

En 1848, William Thomson (1824-1907), un físico inglés cuyo título era Lord Kelvin, propuso una escala de temperatura absoluta, ahora conocida como escala Kelvin. En esta escala, 0 K, que es conocida como *cero absoluto*, es igual a $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Sección 1.4) En términos de la escala Kelvin, la ley de Charles puede expresarse como sigue: *el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a presión constante, es directamente proporcional a su temperatura absoluta*. De este modo, al duplicar la temperatura absoluta, digamos de 200 a 400 K, ocasiona que el volumen del gas se duplique. Matemáticamente, la ley de Charles toma la siguiente forma:

$$V = \text{constante} \times T \quad \text{o} \quad \frac{V}{T} = \text{constante} \quad [10.3]$$

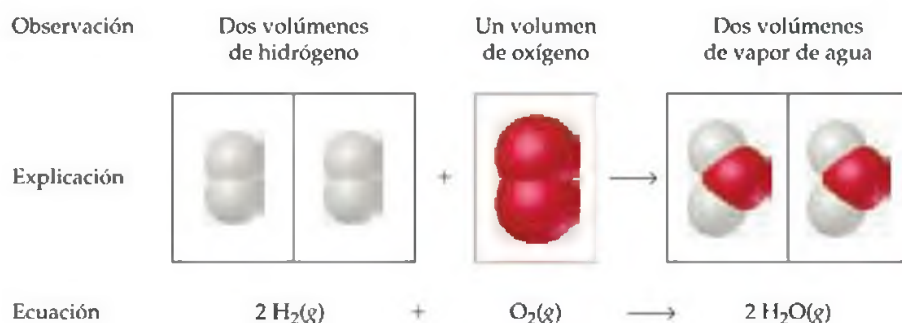
El valor de la constante depende de la presión y de la cantidad de gas.

PIÉNSELO UN POCO

¿El volumen de una cantidad fija de gas disminuye a la mitad de su valor original cuando la temperatura baja de 100 a 50 °C?

Relación cantidad-volumen: ley de Avogadro

Conforme agregamos gas a un globo, éste se expande. El volumen de un gas se ve afectado por la presión, temperatura y la cantidad de gas. La relación entre la cantidad de un gas y su volumen se deriva del trabajo de Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1823) y Amedeo Avogadro (1776-1856).



◀ **Figura 10.10 La ley de los volúmenes de combinación.** La observación experimental de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación se muestra junto con la explicación de Avogadro a este fenómeno.

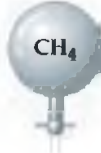
Gay-Lussac es una de las figuras extraordinarias en la historia de la ciencia quien en verdad podría calificarse como aventurero. Estaba interesado en los globos que son más ligeros que el aire, y en 1804 realizó un ascenso a 23,000 ft; una hazaña que estableció el récord de altitud durante varias décadas. Para controlar mejor los globos más ligeros que el aire, Gay-Lussac realizó varios experimentos sobre las propiedades de los gases. En 1808 estableció la *ley de los volúmenes de combinación*: a una presión y temperatura dadas, los volúmenes de los gases que reaccionan entre sí se encuentran en relaciones de números enteros pequeños. Por ejemplo, dos volúmenes de hidrógeno gaseoso reaccionan con un volumen de oxígeno gaseoso para formar dos volúmenes de vapor de agua, como se muestra en la figura 10.10 ▲.

Tres años después, Amedeo Avogadro interpretó la observación de Gay-Lussac proponiendo lo que ahora se conoce como **hipótesis de Avogadro**: *volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas*. Por ejemplo, los experimentos muestran que 22.4 L de cualquier gas a 0 °C y a 1 atm contienen 6.02×10^{23} moléculas de gas (es decir, 1 mol), como se ilustra en la figura 10.11 ►.

La **ley de Avogadro** es consecuencia de la hipótesis de Avogadro: *el volumen de un gas mantenido a temperatura y presión constantes, es directamente proporcional al número de moles del gas*. Es decir,

$$V = \text{constante} \times n \quad [10.4]$$

De este modo, al duplicar el número de moles del gas ocasionará que el volumen se duplique si T y P permanecen constantes.

			
Volumen	22.4 L	22.4 L	22.4 L
Presión	1 atm	1 atm	1 atm
Temperatura	0 °C	0 °C	0 °C
Masa de gas	4.00 g	28.0 g	16.0 g
Número de moléculas del gas	6.02×10^{23}	6.02×10^{23}	6.02×10^{23}

▲ **Figura 10.11 Comparación que ilustra la hipótesis de Avogadro.** Observe que el gas helio consiste en átomos de helio. Cada gas tiene el mismo volumen, temperatura y presión y, por lo tanto, contienen el mismo número de moléculas. Como una molécula de una sustancia difiere en masa de una molécula a otra, las masas del gas contenidas en los tres recipientes son distintas.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.3 Evaluación de los efectos en los cambios de P , V , n y T sobre un gas

Suponga que tenemos un gas confinado en un cilindro, como se muestra en la figura 10.12 ►. Considere los siguientes cambios: (a) Calentar el gas de 298 a 360 K, mientras se mantiene al pistón en la posición que muestra el dibujo. (b) Mover el pistón para reducir el volumen del gas de 1 a 0.5 L. (c) Inyectar gas adicional a través de la válvula de entrada de gas. Indique cómo cada uno de estos cambios afectará la distancia promedio entre las moléculas, la presión del gas y el número de moles de gas presentes en el cilindro.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos pensar cómo cada uno de estos tres cambios distintos en el sistema afecta (1) la distancia entre las moléculas, (2) la presión del gas y (3) el número de moles de gas en el cilindro.

Estrategia: Utilizaremos nuestro conocimiento sobre las leyes de los gases y sus propiedades generales para analizar cada situación.

Resolución:

(a) Calentar el gas mientras se mantiene la posición del pistón no ocasionará cambio alguno en el número de moléculas por unidad de volumen. Así, la distancia entre las moléculas y los moles totales del gas permanecen iguales. Sin embargo, el aumento en la temperatura ocasionará que la presión aumente (ley de Charles).



▲ **Figura 10.12 Cilindro con pistón y válvula de entrada de gas.**

(b) Al mover el pistón se comprime la misma cantidad de gas en un volumen más pequeño. El número total de moléculas de gas y, por lo tanto, el número total de moles permanecen igual. Sin embargo, la distancia promedio entre las moléculas debe disminuir, debido al volumen más pequeño en el que está confinado el gas. La reducción del volumen ocasiona que la presión aumente (ley de Boyle).

(c) Inyectar más gas en el cilindro mientras se mantiene igual el volumen y la temperatura dará como resultado más moléculas y por tanto un mayor número de moles de gas. La distancia promedio entre los átomos debe disminuir, debido a que su número por unidad de volumen aumenta. Por consiguiente, la presión aumenta (ley de Avogadro).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué ocurre con la densidad de un gas cuando (a) el gas se calienta en un recipiente a volumen constante; (b) el gas se comprime a temperatura constante; (c) se agrega más gas al recipiente a volumen constante?

Respuestas: (a) no hay cambio, (b) aumenta, (c) aumenta.

10.4 LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

En la sección 10.3 estudiamos tres leyes de los gases importantes en el tiempo que describen las relaciones entre las cuatro variables P , V , T y n , las cuales definen el estado de un gas. Cada ley se obtuvo manteniendo constantes a dos variables para ver cómo se afectaban entre sí las dos variables restantes. Podemos expresar cada ley como una relación de proporcionalidad. Si utilizamos el símbolo $\propto$, el cual significa “es proporcional a”, tenemos

$$\text{Ley de Boyle:} \quad V \propto \frac{1}{P} \quad (n, T \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Charles:} \quad V \propto T \quad (n, P \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Avogadro:} \quad V \propto n \quad (P, T \text{ constantes})$$

Podemos combinar estas relaciones para establecer una ley más general de los gases.

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Si llamamos R a la constante de proporcionalidad, obtenemos

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right)$$

Al reacomodar, tenemos esta relación en su forma más conocida:

$$PV = nRT \quad [10.5]$$

Esta ecuación se conoce como la **ecuación del gas ideal**. Un **gas ideal** es un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se describe por completo mediante la ecuación del gas ideal.

El término R de la ecuación del gas ideal se conoce como **constante de los gases**. El valor y las unidades de R dependen de las unidades de P , V , n y T . La temperatura *siempre* debe expresarse como temperatura absoluta cuando se utilice en la ecuación del gas ideal. La cantidad de gas, n , normalmente se expresa en moles. Las unidades elegidas para la presión y el volumen en general son atm y litros, respectivamente. Sin embargo, es posible utilizar otras unidades. En la mayoría de los países, con excepción de Estados Unidos, la unidad SI de Pa (o kPa) es la que se emplea más comúnmente. La tabla 10.2 ◀ muestra el valor numérico de R en varias unidades. Como vimos en el recuadro “Un panorama detallado” sobre el trabajo P - V , en la sección 5.3, el producto PV tiene unidades de energía. Por lo tanto, las unidades de R pueden incluir joules o calorías. Al trabajar con problemas que involucren la ecuación del gas ideal, las unidades de P , V , n y T deben concordar con las unidades de la constante de los gases. En este capítulo utilizaremos con mucha frecuencia el valor $R = 0.08206 \text{ L-atm/mol-K}$ (cuatro cifras significativas) o $0.0821 \text{ L-atm/mol-K}$ (tres cifras significativas), cuando empleemos la ecuación del gas ideal, consistente con las unidades de atm para la presión. También es muy común utilizar el valor $R = 8.314 \text{ J/mol-K}$, consistente con las unidades de Pa para la presión.

TABLA 10.2 ■ Valores numéricos de la constante de los gases, R , en varias unidades

Unidades	Valor numérico
L-atm/mol-K	0.08206
J/mol-K*	8.314
cal/mol-K	1.987
m ³ -Pa/mol-K*	8.314
L-torr/mol-K	62.36

*Unidad SI

Suponga que tenemos 1.000 mol de un gas ideal a 1.000 atm y 0.00 °C (273.15 K). De acuerdo con la ecuación del gas ideal, el volumen del gas es

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273.15 \text{ K})}{1.000 \text{ atm}} = 22.41 \text{ L}$$

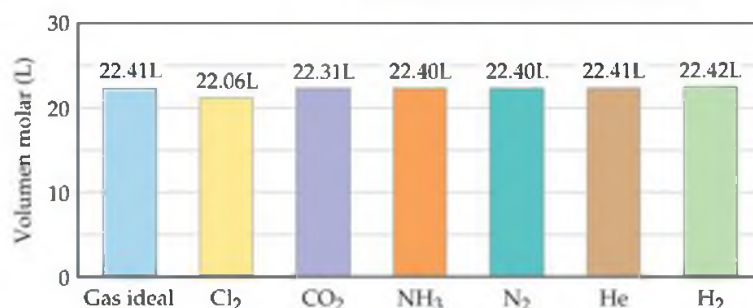
Las condiciones 0 °C y 1 atm se conocen como **temperatura y presión estándar (TPE)**. Muchas propiedades de los gases están tabuladas para estas condiciones. El volumen ocupado por un mol de gas ideal a TPE, 22.41 L, se conoce como el *volumen molar* de un gas ideal a TPE.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántas moléculas hay en 22.41 L de un gas ideal a TPE?

La ecuación del gas ideal explica adecuadamente las propiedades de la mayoría de los gases bajo una variedad de circunstancias. Sin embargo, la ecuación no es correcta con exactitud para los gases reales. Entonces, el volumen medido, V , para condiciones dadas de P , n y T , podría diferir del volumen calculado a partir de $PV = nRT$. Para ilustrar esto, en la figura 10.13 se comparan los volúmenes molares medidos de gases reales a TPE con el volumen calculado de un gas ideal. Aunque estos gases reales no siguen con exactitud el comportamiento de un gas ideal, las diferencias son tan pequeñas que podemos ignorarlas, a menos que se trate de un trabajo muy preciso. En la sección 10.9 hablaremos más acerca de las diferencias entre el gas ideal y los gases reales.

▼ **Figura 10.13 Comparación de volúmenes molares a TPE.** Un mol de un gas ideal a TPE ocupa un volumen de 22.41 L. Un mol de varios gases reales a TPE ocupa casi este volumen ideal.



EJERCICIO RESUELTO 10.4 | Uso de la ecuación del gas ideal

El carbonato de calcio, $\text{CaCO}_3(s)$, se descompone cuando se calienta para dar $\text{CaO}(s)$ y $\text{CO}_2(g)$. Una muestra de CaCO_3 se descompone, y el dióxido de carbono se colecta en un matraz de 250 mL. Una vez que se completa la descomposición, el gas tiene una presión de 1.3 atm a una temperatura de 31 °C. ¿Cuántos moles de CO_2 gaseosos se generaron?

SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan el volumen (250 mL), la presión (1.3 atm) y la temperatura 31 °C de una muestra de CO_2 gaseoso, y se nos pide calcular el número de moles de CO_2 en la muestra.

Estrategia: Como tenemos el V , P y T , podemos resolver la ecuación del gas ideal para obtener la incógnita, n .

Resolución: Al analizar y resolver problemas relacionados con las leyes de los gases, resulta útil tabular la información dada en el problema y después convertir los valores a las unidades que sean consistentes con las de R (0.0821 L-atm/mol-K). En este caso, los valores dados son

Recuerde: Siempre debe utilizar temperatura absoluta cuando resuelva la ecuación del gas ideal.

Ahora reacomodamos la ecuación del gas ideal (Ecuación 10.5) para obtener n

$$V = 250 \text{ mL} = 0.250 \text{ L}$$

$$P = 1.3 \text{ atm}$$

$$T = 31 \text{ °C} = (31 + 273) \text{ K} = 304 \text{ K}$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1.3 \text{ atm})(0.250 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(304 \text{ K})} = 0.013 \text{ mol CO}_2$$

Comprobación: Las unidades apropiadas se cancelan, lo que asegura que hemos reacomodado apropiadamente la ecuación del gas ideal y que hemos convertido a las unidades correctas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Las pelotas de tenis por lo regular se llenan con aire o con N_2 gaseoso a una presión superior que la atmosférica, para aumentar su “rebote”. Si una pelota de tenis en particular tiene un volumen de 144 cm³ y contiene 0.33 g de N_2 gaseoso, ¿cuál es la presión en el interior de la pelota a 24 °C?

Respuesta: 2.0 atm.

En química y en todos los estudios de ciencia y matemáticas, podrá encontrarse con problemas que involucren diversas variables medidas experimentalmente, así como diversas constantes físicas diferentes. En este capítulo veremos una variedad de problemas que se basan en la ecuación del gas ideal, la cual consiste en cuatro cantidades experimentales (P , V , n y T), y una constante, R . De acuerdo con el tipo de problema, podríamos despejar cualquiera de las cuatro cantidades.

Para evitar cualquier dificultad al momento de extraer la información necesaria de los problemas cuando hay muchas variables involucradas, le sugerimos que siga los siguientes pasos cuando analice, planee y resuelva tales problemas:

1. **Tabule la información.** Lea con cuidado los problemas para determinar cuál cantidad es la incógnita, y cuáles cantidades son conocidas. Cada vez que encuentre un valor numérico, anótelo. En muchos casos, resulta útil construir una tabla con la información dada.
2. **Convierta a unidades consistentes.** Como ya ha visto, podemos utilizar varias unidades distintas para expresar la misma cantidad. Asegúrese de convertir las cantidades a las unidades adecuadas, utilizando los factores de conversión correctos. Por ejemplo, al utilizar la ecuación del gas ideal, en general utilizamos el valor de R que tiene las unidades de L-atm/mol-K. Si se le proporciona una presión en torr, tendrá que convertirla a atmósferas.
3. **Si una sola ecuación relaciona a las variables, reacomódelas para despejar la incógnita.** Asegúrese de manejar bien el álgebra para despejar la variable deseada de la ecuación. En el caso de la ecuación del gas ideal utilizará los siguientes arreglos algebraicos en una ocasión u otra:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad V = \frac{nRT}{P}, \quad n = \frac{PV}{RT}, \quad T = \frac{PV}{nR}$$

4. **Utilice el análisis dimensional.** Utilice las unidades durante todos sus cálculos. El uso del análisis dimensional le permite comprobar que haya resuelto la ecuación correctamente. Si las unidades de las cantidades de la ecuación se cancelan adecuadamente y dan las unidades de la variable deseada, es probable que haya utilizado bien la ecuación.

Algunas veces no se le darán directamente los valores para las variables necesarias. En cambio, se le darán los valores de otras cantidades que pueda utilizar para determinar las variables requeridas. Por ejemplo, suponga que va a utilizar la ecuación del gas ideal para calcular la presión de un gas. Se le proporciona la temperatura del gas, pero no se le dan los valores explícitos de n y V . Sin embargo, el problema indica que “la muestra de gas contiene 0.15 mol de gas por litro”. Podemos transformar esta afirmación en la expresión

$$\frac{n}{V} = 0.15 \text{ mol/L}$$

Si despejamos la presión de la ecuación del gas ideal obtenemos

$$P = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

De este modo, podemos resolver la ecuación aunque no contemos con valores específicos de n y V . En la sección 10.5 analizaremos cómo utilizar de esta forma la densidad y la masa molar de un gas.

Como hemos destacado todo el tiempo, lo más importante que puede hacer para volverse un experto en la resolución de problemas es efectuar los ejercicios de práctica y los ejercicios asignados al final de cada capítulo. Al utilizar procedimientos sistemáticos, como los que describimos aquí, podrá disminuir al mínimo las dificultades que se presentan al resolver problemas que involucren muchas variables.

Relación entre la ecuación del gas ideal y las leyes de los gases

Las sencillas leyes de los gases que explicamos en la sección 10.3, como la ley de Boyle, son casos especiales de la ecuación del gas ideal. Por ejemplo, cuando la cantidad de gas y la temperatura se mantienen constantes, n y T tienen valores fijos. Por lo tanto, el producto nRT es el producto de tres constantes y debe ser por sí mismo una constante.

$$PV = nRT = \text{constante} \quad \text{o} \quad PV = \text{constante} \quad [10.6]$$

De este modo, tenemos la ley de Boyle. Vemos que si n y T son constantes, los valores individuales de P y V pueden cambiar, pero el producto PV debe permanecer constante.

Utilizamos la ley de Boyle para determinar cómo cambia el volumen de un gas cuando cambia su presión. Por ejemplo, si un cilindro metálico contiene 50.0 L de O_2 gaseoso a 18.5 atm y 21 °C, ¿qué volumen ocupará el gas si la temperatura se mantiene a 21 °C y la presión se reduce a 1.00 atm? Como el producto PV es una constante cuando un gas se mantiene a T y n constantes, sabemos que

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad [10.7]$$

donde P_1 y V_1 son los valores iniciales y P_2 y V_2 son los valores finales. Al dividir ambos lados de esta ecuación entre P_2 obtenemos el volumen final, V_2 .

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$$

Al sustituir las cantidades dadas en esta ecuación, obtenemos

$$V_2 = (50.0 \text{ L}) \left(\frac{18.5 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} \right) = 925 \text{ L}$$

La respuesta es razonable, debido a que los gases se expanden conforme sus presiones disminuyen.

De forma similar podemos comenzar con la ecuación del gas ideal y derivar relaciones entre otras dos variables, V y T (ley de Charles), n y V (ley de Avogadro) o P y T . El Ejercicio resuelto 10.5 ilustra cómo derivar estas relaciones y cómo utilizarlas.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.5 | Cálculo del efecto de los cambios de temperatura sobre la presión

La presión del gas en un envase de aerosol es de 1.5 atm a 25 °C. Suponiendo que el gas en el interior cumple a la ecuación del gas ideal, ¿cuál sería la presión si el envase se calentara a 450 °C?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la presión inicial (1.5 atm) y la temperatura (25 °C) del gas, y se nos pide la presión a una temperatura más elevada (450 °C).

Estrategia: El volumen y el número de moles del gas no cambian, por lo que debemos utilizar una relación que conecte la presión y la temperatura. Al convertir la temperatura a la escala Kelvin y si tabulamos la información dada, tenemos

	P	T
INICIAL	1.5 atm	298 K
FINAL	P_2	723 K

Resolución: Para determinar cómo se relacionan P y T , comenzamos con la ecuación del gas ideal y colocamos las cantidades que no cambian (n , V y R) de un lado, y las variables (P y T) del otro lado.

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante}$$

Como el cociente P/T es una constante, podemos escribir

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

(donde los subíndices 1 y 2 representan los estados inicial y final, respectivamente). Si reordenamos para despejar P_2 y sustituimos la información dada, obtenemos

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = (1.5 \text{ atm}) \left(\frac{723 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 3.6 \text{ atm}$$

Comprobación: Esta respuesta es, por intuición, razonable, ya que al aumentar la temperatura de un gas aumenta su presión.

Comentario: De este ejemplo resulta evidente por qué los envases de aerosol llevan una advertencia de no quemarlos.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un tanque grande para el almacenamiento de gas natural está arreglado de tal manera que la presión se mantenga a 2.20 atm. En un día frío de diciembre cuando la temperatura es de -15 °C (4 °F), el volumen del gas en el tanque es de $3.25 \times 10^3 \text{ m}^3$. ¿Cuál es el volumen de la misma cantidad de gas en un día cálido de julio cuando la temperatura es de 31 °C (88 °F)?

Respuesta: $3.83 \times 10^3 \text{ m}^3$.

Con frecuencia nos enfrentamos a la situación en que P , V y T cambian para un número fijo de moles de gas. Como n es constante en estas circunstancias, la ecuación del gas ideal da

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$$

Si representamos las condiciones inicial y final de presión, temperatura y volumen, con los subíndices 1 y 2, respectivamente, podemos escribir

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad [10.8]$$

A esta ecuación con frecuencia se le llama *ley de los gases combinados*.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.6 | Calcular el efecto del cambio de P y T sobre el volumen de un gas

Un globo inflado tiene un volumen de 6.0 L en el nivel del mar (1.0 atm) y se le permite ascender en altitud hasta que la presión es de 0.45 atm. Durante el ascenso, la temperatura del gas baja de 22 °C a -21 °C. Calcule el volumen del globo en su altitud final.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos determinar un nuevo volumen para una muestra de gas en una situación donde cambia la presión y la temperatura.

Estrategia: De nuevo procedemos convirtiendo la temperatura a la escala Kelvin, y tabulemos la información dada

	P	V	T
INICIAL	1.0 atm	6.0 L	295 K
FINAL	0.45 atm	V_2	252 K

Como n es constante, podemos utilizar la ecuación 10.8.

Resolución: Si reacomodamos la ecuación 10.8 para despejar V_2 , obtenemos

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} = (6.0 \text{ L}) \left(\frac{1.0 \text{ atm}}{0.45 \text{ atm}} \right) \left(\frac{252 \text{ K}}{295 \text{ K}} \right) = 11 \text{ L}$$

Comprobación: El resultado parece razonable. Observe que el cálculo involucra multiplicar el volumen inicial por una relación de presiones y una relación de temperaturas. Por intuición, esperamos que el descenso de la presión ocasione que el volumen aumente. De forma similar, la disminución de temperatura debe ocasionar que el volumen disminuya. Observe que la diferencia en las presiones es más acentuada que la diferencia en las temperaturas. Entonces, debemos esperar que el efecto del cambio de presión predomine en la determinación del volumen final, como sucede.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 0.50 mol de gas oxígeno se confina a 0 °C en un cilindro con un pistón móvil, como el que aparece en la figura 10.12. El gas tiene una presión inicial de 1.0 atm. El pistón después comprime al gas, de tal forma que su volumen final se vuelve la mitad del volumen inicial. La presión final del gas es 2.2 atm. ¿Cuál es la temperatura final del gas en grados Celsius?

Respuesta: 27 °C.

10.5 OTRAS APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

La ecuación del gas ideal puede utilizarse para determinar muchas relaciones que involucren las propiedades físicas de los gases. En esta sección la utilizamos primero para definir la relación entre la densidad de un gas y su masa molar, y después para calcular los volúmenes de los gases formados o consumidos en reacciones químicas.

Densidades de los gases y masa molar

La ecuación del gas ideal nos permite calcular la densidad de un gas a partir de su masa molar, presión y temperatura. Recuerde que la densidad tiene las unidades de masa por unidad de volumen ($d = m/V$). ∞ (Sección 1.4) Podemos acomodar la ecuación del gas para obtener unidades similares, moles por unidad de volumen, n/V :

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Si multiplicamos ambos lados de esta ecuación por la masa molar, $\mathcal{M}$, la cual es el número de gramos en un mol de sustancia, obtenemos la siguiente relación

$$\frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.9]$$

El producto de las cantidades n/V y $\mathcal{M}$ es igual a la densidad en g/L, como vemos a partir de sus unidades:

$$\frac{\text{moles}}{\text{litro}} \times \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} = \frac{\text{gramos}}{\text{litro}}$$

Así, la densidad, d , del gas está dada por la expresión de la derecha en la ecuación 10.9:

$$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.10]$$

En la ecuación 10.10 vemos que la densidad de un gas depende de su presión, masa molar y temperatura. Cuanto mayor es la masa molar y la presión, más denso es el gas. A mayor temperatura, menos denso será el gas. Aunque los gases forman mezclas homogéneas, independientemente de sus identidades, un gas menos denso estará arriba de uno más denso si no se mezclan. Por ejemplo, el CO_2 tiene una masa molar mayor que la del N_2 u O_2 , y es, por lo tanto, más denso que el aire. Cuando se libera CO_2 de un extintor de fuego a base de CO_2 , como muestra la figura 10.14 ►, éste cubre el fuego, y evita que el O_2 llegue al material combustible. El hecho de que un gas más caliente sea menos denso que uno más frío explica por qué el aire caliente se eleva. La diferencia entre las densidades de aire caliente y aire frío es la responsable de que los globos de aire caliente se eleven. También es responsable de muchos fenómenos meteorológicos, como la formación de grandes masas de nubes durante las tormentas de rayos.



▲ **Figura 10.14** Un extintor de fuego a base de CO_2 . El CO_2 gaseoso de un extintor de fuego es más denso que el aire. El CO_2 se enfría considerablemente cuando sale del tanque. El vapor de agua del aire es condensado por el CO_2 gaseoso frío y forma una niebla blanca que acompaña al CO_2 incoloro.

PIÉNSELO UN POCO

¿El vapor de agua es más o menos denso que el N_2 , bajo las mismas condiciones de temperatura y presión?

EJERCICIO RESUELTO 10.7 | Cálculo de la densidad de un gas

¿Cuál es la densidad del vapor del tetracloruro de carbono a 714 torr y 125 °C?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la densidad de un gas a partir de su nombre, presión y temperatura. A partir de su nombre, podemos escribir la fórmula química de la sustancia y determinar su masa molar.

Estrategia: Podemos utilizar la ecuación 10.10 para calcular la densidad. Sin embargo, antes de poder usarla debemos convertir las cantidades dadas a las unidades apropiadas. Debemos convertir la temperatura a la escala Kelvin, y la presión a atmósferas. También debemos calcular la masa molar del CCl_4 .

Resolución: La temperatura en la escala Kelvin es $125 + 273 = 398 \text{ K}$.

La presión en atmósferas es $(714 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr}) = 0.939 \text{ atm}$.

La masa molar del CCl_4 es $12.0 + (4)(35.5) = 154.0 \text{ g/mol}$.

Si utilizamos estas cantidades junto con la ecuación 10.10, tenemos

$$d = \frac{(0.939 \text{ atm})(154.0 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(398 \text{ K})} = 4.43 \text{ g/L}$$

Comprobación: Si dividimos la masa molar (g/mol) entre la densidad (g/L), obtenemos L/mol. El valor numérico es aproximadamente $154/4.4 = 35$. Ésta es una buena estimación para el volumen molar de un gas calentado a 125 °C a una presión cercana a la atmosférica, por lo que nuestra respuesta es razonable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La masa molar media de la atmósfera en la superficie de Titán, la luna más grande de Saturno, es de 28.6 g/mol. La temperatura en la superficie es de 95 K, y la presión es de 1.6 atm. Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la densidad de la atmósfera de Titán.

Respuesta: 5.9 g/L.

La ecuación 10.10 puede acomodarse para despejar la masa molar de un gas:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \quad [10.11]$$

De este modo, podemos utilizar la densidad de un gas medida experimentalmente para determinar la masa molar de las moléculas del gas, como se muestra en el Ejercicio resuelto 10.8.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.8 | Cálculo de la masa molar de un gas

Se realiza una serie de mediciones para determinar la masa molar de un gas desconocido. Primero, se evacua un matraz grande y se determina su masa que es de 134.567 g. Después se llena el matraz con el gas hasta una presión de 735 torr a 31 °C, y se vuelve a pesar. Su masa ahora es de 137.456 g. Por último, el matraz se llena con agua a 31 °C, y se determina que su masa ahora es de 1067.9 g (la densidad del agua a esta temperatura es 0.997 g/mL). Suponga que la ecuación del gas ideal es válida para este caso, y calcule la masa molar del gas desconocido.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan la temperatura (31 °C) y la presión (735 torr) de un gas, junto con la información para determinar su volumen y masa, y se nos pide calcular su masa molar.

Estrategia: Debemos utilizar la información dada sobre la masa para calcular el volumen del recipiente y la masa del gas dentro de él. A partir de esto calculamos la densidad del gas y luego aplicamos la ecuación 10.11 para calcular la masa molar del gas.

Resolución: La masa del gas es la diferencia entre la masa del matraz lleno con el gas y la masa del matraz vacío (evacuado):

$$137.456 \text{ g} - 134.567 \text{ g} = 2.889 \text{ g}$$

El volumen del gas es igual al volumen del agua que el matraz puede contener. El volumen de agua se calcula a partir de su masa y densidad. La masa del agua es la diferencia entre las masas del matraz lleno y vacío:

$$1067.9 \text{ g} - 134.567 \text{ g} = 933.3 \text{ g}$$

Si reacomodamos la ecuación de la densidad ($d = m/V$), tenemos

$$V = \frac{m}{d} = \frac{(933.3 \text{ g})}{(0.997 \text{ g/mL})} = 936 \text{ mL} = 0.936 \text{ L}$$

Conociendo la masa del gas (2.889 g) y su volumen (936 mL), podemos calcular su densidad:

$$2.889 \text{ g} / 0.936 \text{ L} = 3.09 \text{ g/L}$$

Después de convertir la presión a atmósferas y la temperatura a kelvins, podemos utilizar la ecuación 10.11 para calcular la masa molar:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{dRT}{P} \\ &= \frac{(3.09 \text{ g/L})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(304 \text{ K})}{(735/760) \text{ atm}} \\ &= 79.7 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Comprobación: Las unidades son las correctas, y el valor de la masa molar obtenido es razonable para una sustancia que es gaseosa cerca de la temperatura ambiente.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la masa molar promedio del aire seco si tiene una densidad de 1.17 g/L a 21 °C y 740.0 torr.

Respuesta: 29.0 g/mol.

Volúmenes de gases en reacciones químicas

Con frecuencia nos preocupa conocer la identidad de un gas involucrado como reactivo o producto en una reacción química, así como su cantidad. Entonces, resulta útil poder calcular los volúmenes de los gases consumidos o producidos en las reacciones. Tales cálculos se basan en el uso del concepto de mol junto con las ecuaciones químicas balanceadas. (Sección 3.6) Hemos visto que los coeficientes de las ecuaciones químicas balanceadas nos indican las cantidades relativas (en moles) de los reactivos y productos de una reacción. La ecuación del gas ideal relaciona el número de moles de un gas con P , V y T .

La química en acción

TUBERÍAS DE GAS

Para la mayoría de las personas pasa inadvertida la extensa red subterránea de tuberías que da soporte al mundo desarrollado. Las tuberías se utilizan para transportar grandes cantidades de líquidos y gases a través de distancias considerables. Por ejemplo, las tuberías transportan el gas natural (metano) de los grandes yacimientos de Siberia hasta Europa Occidental. El gas natural de Argelia se transporta hasta Italia a través de una tubería de 120 cm de diámetro y de 2500 km de longitud que cruza el fondo del mar Mediterráneo a profundidades de hasta 600 m. En Estados Unidos, los sistemas de tuberías consisten en líneas troncales, tubos de grandes diámetros para el transporte a largas distancias, con líneas ramales de diámetros y presiones menores para el transporte local hacia y desde las líneas troncales.

En esencia, todas las sustancias que son gases a TPE (temperatura y presión estándar) son transportadas comercialmente por tuberías, incluyendo el amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, cloro, etano, helio, hidrógeno y metano. Sin embargo, el volumen más grande transportado hasta ahora es el gas natural. (Figura 10.15) Este gas, rico en metano, el cual proviene de pozos de petróleo y gas, es procesado para eliminar partículas, agua y diversas impurezas gaseosas como el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Después, el gas se comprime a presiones que van de los 3.5 MPa (35 atm) a los 10 MPa (100 atm), de acuerdo con la edad y el diámetro de la tubería. Las tuberías de larga distancia tienen un diámetro aproximado de 40 cm y están fabricadas con acero. La presión se mantiene por medio de grandes estaciones compresoras a lo largo de la tubería, situadas a intervalos de 50 a 100 millas.

Recuerde que, de acuerdo con la figura 5.24, el gas natural es una fuente importante de energía para Estados Unidos. Para satisfacer esta demanda, el metano debe ser transportado de los pozos



▲ Figura 10.15 Intersección de tuberías de gas natural.

de origen esparcidos por todo Estados Unidos y Canadá a todo el país. La longitud total de las tuberías para el transporte de gas natural en los Estados Unidos es de aproximadamente 6×10^5 km, y va en aumento. Estados Unidos está dividido en siete regiones. El suministro total de gas natural a esas siete regiones supera los 2.7×10^{12} L (medidos a TPE), lo cual representa casi 100 mil millones de pies cúbicos por día! El volumen de las tuberías mismas sería inadecuado por completo para manejar las enormes cantidades de gas natural que entran y salen del sistema continuamente. Por esta razón, se utilizan instalaciones subterráneas de almacenamiento, como las grutas de sal y otras formaciones naturales para guardar grandes cantidades de gas.

Ejercicio relacionado: 10.117.

EJERCICIO RESUELTO 10.9

Relacionar el volumen de un gas con la cantidad de otra sustancia en una reacción

Las bolsas de aire de seguridad de los automóviles se inflan con nitrógeno gaseoso generado por la rápida descomposición de la azida de sodio, NaN_3 :



Si una bolsa de aire tiene un volumen de 36 L y va a llenarse con nitrógeno gaseoso a una presión de 1.15 atm a una temperatura de 26.0°C , ¿cuántos gramos de NaN_3 deberán descomponerse?

SOLUCIÓN

Análisis: Éste es un problema de varias etapas. Nos dan los datos del N_2 gaseoso: volumen, presión y temperatura y la ecuación química para la reacción por medio de la cual se genera N_2 . Debemos utilizar esta información para calcular el número de gramos de NaN_3 necesarios para obtener el N_2 requerido.

Estrategia: Debemos utilizar los datos del gas (P , V y T) y la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de N_2 gaseoso que debe formarse para que la bolsa de aire funcione correctamente. Después utilizamos la ecuación balanceada para determinar el número de moles de NaN_3 . Por último, convertimos los moles de NaN_3 a gramos.

Resolución: El número de moles de N_2 se determina utilizando la ecuación del gas ideal:

De aquí utilizamos los coeficientes de la ecuación balanceada para calcular el número de moles de NaN_3 .

Por último, utilizando la masa molar de NaN_3 , convertimos los moles de NaN_3 a gramos:



$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.15 \text{ atm})(36 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(299 \text{ K})} = 1.7 \text{ mol N}_2$$

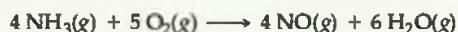
$$(1.7 \text{ mol N}_2) \left(\frac{2 \text{ mol NaN}_3}{3 \text{ mol N}_2} \right) = 1.1 \text{ mol NaN}_3$$

$$(1.1 \text{ mol NaN}_3) \left(\frac{65.0 \text{ g NaN}_3}{1 \text{ mol NaN}_3} \right) = 72 \text{ g NaN}_3$$

Comprobación: La mejor forma de comprobar nuestro método es asegurarnos de que las unidades se cancelen adecuadamente en cada etapa de los cálculos, dándonos las unidades correctas en la respuesta, g de NaN_3 .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

En la primera etapa de un proceso industrial para producir ácido nítrico, el amoníaco reacciona con oxígeno en presencia de un catalizador adecuado para formar óxido nítrico y vapor de agua:



¿Cuántos litros de $\text{NH}_3(\text{g})$ a 850°C y 5.00 atm se requieren para que reaccionen con 1.00 mol de $\text{O}_2(\text{g})$ en esta reacción?

Respuesta: 14.8 L.

10.6 MEZCLAS DE GASES Y PRESIONES PARCIALES

Hasta el momento hemos considerado principalmente el comportamiento de los gases puros, aquellos que consisten en una sola sustancia en el estado gaseoso. ¿Cómo tratamos los gases compuestos de una mezcla de dos o más sustancias distintas? Mientras estudiaba las propiedades del aire, John Dalton (Sección 2.1) hizo una importante observación: *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera presente solo*. La presión ejercida por un componente en particular de una mezcla de gases se conoce como la **presión parcial** de ese gas. La observación de Dalton se conoce como la **ley de Dalton de las presiones parciales**.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo se ve afectada la presión ejercida por el N_2 gaseoso cuando se introduce algo de O_2 en un recipiente si la temperatura y el volumen permanecen constantes?

Si dejamos que P_t sea la presión total de una mezcla de gases y P_1 , P_2 , P_3 , y así sucesivamente, sean las presiones parciales de los gases individuales, podemos escribir la ley de Dalton de la siguiente forma:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots \quad [10.12]$$

Esta ecuación implica que cada uno de los gases de la mezcla se comporta de forma independiente de los otros, como podemos ver en el siguiente análisis. Sea n_1 , n_2 , n_3 , y así sucesivamente, el número de moles de cada uno de los gases en la mezcla, y n_t el número total de moles de gas ($n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots$).

Si cada uno de los gases cumple a la ecuación del gas ideal, podemos escribir

$$P_1 = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right); \quad P_2 = n_2 \left(\frac{RT}{V} \right); \quad P_3 = n_3 \left(\frac{RT}{V} \right); \quad \text{y así sucesivamente}$$

Todos los gases de la mezcla se encuentran a la misma temperatura y ocupan el mismo volumen. Por lo tanto, si sustituimos lo anterior en la ecuación 10.12, tenemos

$$P_t = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots) \frac{RT}{V} = n_t \left(\frac{RT}{V} \right) \quad [10.13]$$

Es decir, a temperatura y volumen constantes, la presión total está determinada por el número total de moles del gas presente, ya sea que dicho total represente sólo a una sustancia o a una mezcla.

EJERCICIO RESUELTO 10.10 | Aplicar la ley de Dalton de las presiones parciales

Una mezcla gaseosa formada por 6.00 g de O_2 y 9.00 g de CH_4 se coloca en un recipiente de 15.0 L a $0^\circ C$. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas, y cuál es la presión total en el recipiente?

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos calcular la presión de dos gases distintos en el mismo volumen y a la misma temperatura.

Estrategia: Debido a que cada gas se comporta de forma independiente, utilizamos la ecuación del gas ideal para calcular la presión que cada uno ejercería si el otro no estuviera presente. La presión total es la suma de estas dos presiones parciales.

Resolución: Primero debemos convertir la masa de cada gas a moles:

$$n_{O_2} = (6.00 \text{ g } O_2) \left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2} \right) = 0.188 \text{ mol } O_2$$

$$n_{CH_4} = (9.00 \text{ g } CH_4) \left(\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.0 \text{ g } CH_4} \right) = 0.563 \text{ mol } CH_4$$

Ahora podemos utilizar la ecuación del gas ideal para calcular la presión parcial de cada gas:

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V} = \frac{(0.188 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15.0 \text{ L}} = 0.281 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} RT}{V} = \frac{(0.563 \text{ mol})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15.0 \text{ L}} = 0.841 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton (Ecuación 10.12), la presión total en el recipiente es la suma de las presiones parciales:

$$P_t = P_{O_2} + P_{CH_4} = 0.281 \text{ atm} + 0.841 \text{ atm} = 1.122 \text{ atm}$$

Comprobación: Hacer aproximaciones es una buena práctica, incluso cuando crea que no deba hacerlo para comprobar una respuesta. En este caso, una presión de aproximadamente 1 atm parece correcta para una mezcla de alrededor de 0.2 mol de O_2 (es decir, 6/32) y un poco más de 0.5 mol de CH_4 (es decir, 9/16) juntos en un volumen de 15 L, ya que un mol de un gas ideal a 1 atm de presión y $0^\circ C$ ocuparía aproximadamente 22 L.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la presión total ejercida por una mezcla de 2.00 g de H_2 y 8.00 g de N_2 a 273 K en un recipiente de 10.0 L?

Respuesta: 2.86 atm.

Presiones parciales y fracciones molares

Debido a que cada gas en una mezcla se comporta de forma independiente, podemos relacionar la cantidad de un gas dado en una mezcla con su presión parcial. En el caso de un gas ideal, $P = nRT/V$, y podemos escribir

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1 RT/V}{n_t RT/V} = \frac{n_1}{n_t} \quad [10.14]$$

La relación n_1/n_t se conoce como fracción molar del gas 1, la cual denotamos como X_1 . La **fracción molar**, X , es un número adimensional que expresa la relación del número de moles de un componente con respecto al número total de moles en la mezcla. Si reacomodamos la ecuación 10.14, tenemos

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t} \right) P_t = X_1 P_t \quad [10.15]$$

De este modo, la presión parcial de un gas en una mezcla es su fracción molar por la presión total.

La fracción molar del N_2 en el aire es 0.78 (es decir, 78% de las moléculas del aire son de N_2). Si la presión barométrica total es de 760 torr, entonces la presión parcial del N_2 es

$$P_{N_2} = (0.78) (760 \text{ torr}) = 590 \text{ torr}$$

Este resultado por intuición tiene sentido: como el N_2 conforma el 78% de la mezcla, contribuye con el 78% de la presión total.

EJERCICIO RESUELTO 10.11 Relacionar las fracciones molares y las presiones parciales

Un estudio sobre los efectos de ciertos gases sobre el crecimiento de las plantas requiere una atmósfera sintética compuesta por 1.5% mol de CO_2 , 18.0% mol de O_2 y 80.5% mol de Ar. (a) Calcule la presión parcial del O_2 en la mezcla si la presión total de la atmósfera es de 745 torr. (b) Si esta atmósfera se mantiene en un espacio de 121 L a 295 K, ¿cuántos moles de O_2 se necesitan?

SOLUCIÓN

Análisis: (a) Primero debemos calcular la presión parcial del O_2 dado su porcentaje molar y la presión total de la mezcla. (b) Tenemos que calcular el número de moles de O_2 en la mezcla dado su volumen (121 L), temperatura (745 torr) y presión parcial (del inciso (a)).

Estrategia: (a) Calcularemos las presiones parciales utilizando la ecuación 10.15. (b) Después utilizaremos P_{O_2} , V y T junto con la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de O_2 , n_{O_2} .

Resolución: (a) El porcentaje molar es sólo la fracción molar multiplicada por 100. Por lo tanto, la fracción molar del O_2 es 0.180. Utilizando la ecuación 10.15, tenemos

$$P_{\text{O}_2} = (0.180)(745 \text{ torr}) = 134 \text{ torr}$$

(b) Si tabulamos las variables dadas y las convertimos en las unidades apropiadas, tenemos

$$P_{\text{O}_2} = (134 \text{ torr}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \right) = 0.176 \text{ atm}$$

$$V = 121 \text{ L}$$

$$n_{\text{O}_2} = ?$$

$$R = 0.0821 \frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}$$

$$T = 295 \text{ K}$$

Despejando n_{O_2} de la ecuación del gas ideal tenemos

$$\begin{aligned} n_{\text{O}_2} &= P_{\text{O}_2} \left(\frac{V}{RT} \right) \\ &= (0.176 \text{ atm}) \frac{121 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(295 \text{ K})} = 0.879 \text{ mol} \end{aligned}$$

Comprobación: Las unidades concuerdan de forma satisfactoria, y la respuesta parece tener el orden de magnitud correcto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

A partir de los datos obtenidos por el *Voyager 1*, los científicos han estimado la composición de la atmósfera de Titán, la luna más grande de Saturno. La presión total en la superficie de Titán es de 1220 torr. La atmósfera consiste en 82% mol de N_2 , 12% mol de Ar y 6.0% mol de CH_4 . Calcule la presión parcial de cada uno de estos gases en la atmósfera de Titán.

Respuesta: 1.0×10^3 torr N_2 , 1.5×10^2 torr Ar y 73 torr CH_4 .

Recolección de gases sobre agua

Un experimento que con frecuencia se realiza en los laboratorios de química general involucra la determinación del número de moles de un gas recolectado a partir de una reacción química. Algunas veces este gas se recolecta sobre agua. Por ejemplo, el clorato de potasio sólido, KClO_3 , puede descomponerse calentándolo en un tubo de ensayo, colocado como muestra la figura 10.16. La ecuación balanceada para la reacción es

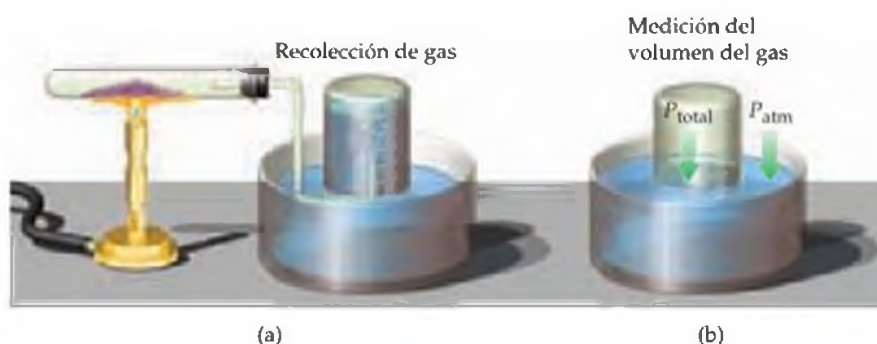


El oxígeno gaseoso se recolecta en una botella que en un principio está llena de agua y después se invierte en un recipiente con agua.

El volumen del gas recolectado se mide subiendo o bajando la botella, según sea necesario hasta que los niveles de agua dentro y fuera de la botella sean los mismos. Cuando se cumple esta condición, la presión en el interior de la botella es igual a la presión atmosférica de afuera. La presión total en el interior es la suma de la presión del gas recolectado y la presión del vapor de agua en equilibrio con el agua líquida.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{gas}} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad [10.17]$$

La presión ejercida por el vapor de agua, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, a diferentes temperaturas aparece en el apéndice B.



◀ **Figura 10.16** Recolectación sobre agua de un gas insoluble en agua.

(a) Un sólido se calienta y libera un gas, el cual burbujea a través del agua dentro de una botella de recolección. (b) Cuando el gas ha sido recolectado, la botella se sube o se baja, para que los niveles de agua en el interior y exterior de la botella se igualen. La presión total de los gases dentro de la botella es entonces igual a la presión atmosférica.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.12 Calcular la cantidad de gas recolectada sobre agua

Una muestra de KClO_3 se descompone parcialmente (Ecuación 10.16) y se produce O_2 gaseoso que se recolecta sobre agua, como en la figura 10.16. El volumen del gas recolectado es de 0.250 L a 26°C y 765 torr de presión total. (a) ¿Cuántos moles de O_2 se recolectan? (b) ¿Cuántos gramos de KClO_3 se descompusieron?

SOLUCIÓN

(a) Análisis: Debemos calcular el número de moles de O_2 gaseoso en un recipiente que también contiene vapor de agua.

Estrategia: Si tabulamos la información presentada, veremos que contamos con los valores de V y T . Para utilizar la ecuación del gas ideal y calcular la incógnita, n_{O_2} , también debemos conocer la presión parcial del O_2 en el sistema. Podemos calcular la presión parcial del O_2 a partir de la presión total (765 torr) y la presión del vapor de agua.

Resolución: La presión parcial del O_2 gaseoso es la diferencia entre la presión total, 765 torr, y la presión del vapor de agua a 26°C , 25 torr (Apéndice B):

$$P_{\text{O}_2} = 765 \text{ torr} - 25 \text{ torr} = 740 \text{ torr}$$

Utilizamos la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de O_2 :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{(740 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr})(0.250 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(299 \text{ K})} = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

(b) Análisis: Ahora debemos calcular el número de moles del reactivo KClO_3 descompuesto.

Estrategia: Utilizamos el número de moles de O_2 formado y la ecuación química balanceada para determinar el número de moles de KClO_3 descompuesto, lo que después podemos convertir a gramos de KClO_3 .

Resolución: A partir de la ecuación 10.16 tenemos que 2 moles de $\text{KClO}_3 \approx 3$ moles de O_2 . La masa molar del KClO_3 es 122.6 g/mol. Entonces, convertimos los moles de O_2 que encontramos en el inciso (a) en moles de KClO_3 y después a gramos de KClO_3 :

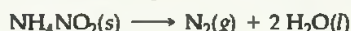
$$(9.92 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2) \left(\frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} \right) \left(\frac{122.6 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} \right) = 0.811 \text{ g KClO}_3$$

Comprobación: Como siempre, nos aseguramos de que las unidades se cancelan de manera adecuada en nuestros cálculos. Además, los números de moles de O_2 y KClO_3 parecen razonables, dado el pequeño volumen de gas recolectado.

Comentario: Muchos compuestos químicos que reaccionan con agua y vapor de agua son degradados cuando se exponen a gas húmedo. Por esta razón, en los laboratorios de investigación, los gases frecuentemente son secados haciéndolos pasar gas húmedo sobre una sustancia que absorbe el agua (un *dsecante*), como el sulfato de calcio, CaSO_4 . Los cristales de sulfato de calcio se venden como *dsecante* con el nombre comercial Drierite™.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El nitrito de amonio, NH_4NO_2 , se descompone cuando se calienta y forma gas N_2 :



Cuando una muestra de NH_4NO_2 se descompone en un tubo de ensayo, como en la figura 10.16, se recolectan 511 mL de gas N_2 sobre agua a 26°C y 745 torr de presión total. ¿Cuántos gramos de NH_4NO_2 se descompusieron?

Respuesta: 1.26 g.

10.7 TEORÍA CINÉTICA-MOLECULAR

La ecuación del gas ideal describe *cómo* se comportan los gases, pero no explica *por qué* se comportan como lo hacen. ¿Por qué un gas se expande cuando se calienta a presión constante? O, ¿por qué su presión aumenta cuando el gas se comprime a temperatura constante? Para comprender las propiedades físicas de los gases, necesitamos un modelo que nos ayude a visualizar lo que sucede con las partículas del gas cuando las condiciones experimentales, como la presión o temperatura cambian. Dicho modelo, conocido como la **teoría cinética-molecular**, fue desarrollado durante un periodo de aproximadamente 100 años, que culminó en 1857 cuando Rudolf Clausius (1822-1888) publicó una forma completa y satisfactoria de la teoría.

La teoría cinética-molecular (la teoría de las moléculas en movimiento) se resume con las siguientes afirmaciones:

1. Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que se encuentran en continuo movimiento aleatorio (aquí utilizamos la palabra *molécula* para designar la partícula más pequeña de cualquier gas; algunos gases, como los gases nobles, consisten en átomos individuales).
2. El volumen combinado de todas las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen total en el que se está contenido el gas.
3. Las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del gas son insignificantes.
4. Puede transferirse energía entre las moléculas durante las colisiones, pero la energía cinética *promedio* de las moléculas no cambia con el tiempo, siempre y cuando la temperatura del gas permanezca constante. En otras palabras, las colisiones son perfectamente elásticas.
5. La energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A cualquier temperatura dada las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética promedio.



▲ **Figura 10.17** Origen molecular de la presión de un gas. La presión ejercida por un gas es ocasionada por las colisiones de las moléculas del gas con las paredes de su recipiente.

La teoría cinética-molecular explica tanto la presión como la temperatura en un nivel molecular. La presión de un gas es ocasionada por las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente, como muestra la figura 10.17. La magnitud de la presión es determinada por la frecuencia y la fuerza con que las moléculas colisionan con las paredes.

La temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética *promedio* de sus moléculas. Si dos gases distintos se encuentran a la misma temperatura, sus moléculas tienen la misma energía cinética promedio (afirmación 5 de la teoría cinética-molecular). Si la temperatura absoluta de un gas se duplica, la energía cinética promedio de sus moléculas se duplica. Así, el movimiento molecular aumenta cuando aumenta la temperatura.



PIÉNSELO UN POCO

Considere tres muestras de gas: HCl a 298 K, H₂ a 298 K y O₂ a 350 K. Compare las energías cinéticas promedio de las moléculas de las tres muestras.

Distribuciones de las velocidades moleculares

Aunque las moléculas de una muestra de gas tienen una energía cinética *promedio* y, por lo tanto, una velocidad promedio, las moléculas individuales se mueven a velocidades muy diversas. Las moléculas en movimiento colisionan frecuentemente con otras moléculas. El momento (o cantidad de movimiento) se conserva en cada colisión, pero una de las moléculas que colisionan puede desviarse a alta velocidad mientras que la otra puede detenerse casi por completo. El resultado es que las moléculas en cualquier instante tienen un amplio intervalo de velocidades. La figura 10.18 ▶ ilustra la distribución de las velocidades moleculares para el nitrógeno gaseoso a 0 °C (línea azul) y a 100 °C (línea roja). La curva nos muestra la fracción de moléculas que se mueven a cada velocidad. A temperaturas elevadas, una fracción más grande de moléculas se mueve a velocidades más elevadas; la curva de

distribución se ha desplazado a la derecha hacia velocidades más elevadas y, por lo tanto, hacia una energía cinética promedio más elevada. El pico de cada curva representa la velocidad más probable (la velocidad del mayor número de moléculas). Observe que la curva azul (0 °C) tiene un pico de aproximadamente 4×10^2 m/s, mientras que la curva roja (100 °C) tiene un pico a una velocidad más elevada, aproximadamente de 5×10^2 m/s.

La figura 10.18 también muestra el valor de la **raíz de la velocidad cuadrática media** (rms, por sus siglas en inglés), u , de las moléculas a cada temperatura. Esta cantidad es la velocidad de una molécula que tiene una energía cinética promedio. La velocidad rms no es exactamente lo mismo que la velocidad promedio (o media). Sin embargo, la diferencia entre las dos es pequeña.* Observe que la velocidad rms es mayor a 100 °C que a 0 °C. También observe que la curva de distribución se hace más amplia conforme se eleva la temperatura.

La velocidad rms es importante debido a que la energía cinética promedio de las moléculas de gas en una muestra, ε , está relacionada directamente con u^2 :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mu^2 \quad [10.18]$$

donde m es la masa de una molécula individual. La masa no cambia con la temperatura. Entonces, el incremento de la energía cinética promedio conforme aumenta la temperatura implica que la velocidad rms (y también la velocidad promedio) de las moléculas aumenta cuando la temperatura aumenta.

PIÉNSELO UN POCO

Considere tres muestras de gas a 298 K: HCl, H₂ y O₂. Clasifique las moléculas en orden de velocidad promedio creciente.

Aplicación de las leyes de los gases

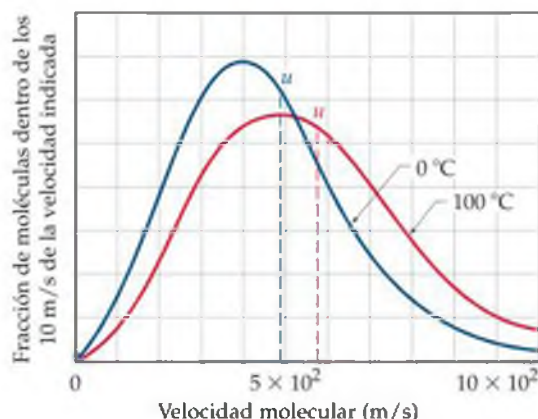
Las observaciones empíricas de las propiedades de los gases, expresadas por las diversas leyes de los gases, se comprenden con facilidad en términos de la teoría cinética molecular. Los siguientes ejemplos ilustran este punto:

1. **Efecto de un aumento de volumen a temperatura constante:** una temperatura constante significa que la energía cinética promedio de las moléculas del gas permanece sin cambio. Esto, a su vez, significa que la velocidad rms de las moléculas, u , no cambia. Sin embargo, si el volumen aumenta, las moléculas deben moverse a una mayor distancia entre colisiones. Como consecuencia, hay menos colisiones por unidad de tiempo con las paredes del recipiente, y la presión disminuye. Así, el modelo explica de forma sencilla la ley de Boyle.
2. **Efecto de un aumento de temperatura a volumen constante:** un aumento en la temperatura significa un aumento en la energía cinética promedio de las moléculas y, por lo tanto, un aumento en u . Si no hay cambio en el volumen, habrá más colisiones con las paredes por unidad de tiempo. Además, el cambio en la cantidad de movimiento durante cada colisión aumenta (las moléculas chocan con las paredes con más fuerza). De este modo, el modelo explica el aumento de presión observado.

*Para ilustrar la diferencia entre la velocidad rms y la velocidad promedio, suponga que tenemos cuatro objetos con velocidades de 4.0, 6.0, 10.0 y 12.0 m/s. Su velocidad promedio es $\frac{1}{4}(4.0 + 6.0 + 10.0 + 12.0) = 8.0$ m/s. Sin embargo, la velocidad rms, u , es la raíz cuadrada de las velocidades promedio de las moléculas elevadas al cuadrado:

$$\sqrt{\frac{1}{4}(4.0^2 + 6.0^2 + 10.0^2 + 12.0^2)} = \sqrt{74.0} = 8.6 \text{ m/s}$$

Para un gas ideal la velocidad promedio es igual a $0.921 \times u$. Así, la velocidad promedio es directamente proporcional a la velocidad rms, y de hecho las dos son casi iguales.



▲ **Figura 10.18 Efecto de la temperatura sobre las velocidades moleculares.** La distribución de las velocidades moleculares para el nitrógeno a 0 °C (línea azul) y 100 °C (línea roja). Al aumentar la temperatura aumenta tanto la velocidad más probable (máximo de la curva) como la velocidad rms, u , la cual se indica con la línea punteada vertical.

Un panorama detallado

LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

Comenzando con las cinco afirmaciones dadas en el libro sobre la teoría cinética-molecular, es posible deducir la ecuación del gas ideal. En lugar de proceder con una deducción, consideremos términos de cierto modo cualitativos para llegar a dicha ecuación. Como hemos visto, la presión es fuerza por unidad de área. ∞ (Sección 10.2) La fuerza total de las colisiones moleculares sobre las paredes y, por lo tanto, la presión producida por estas colisiones depende de qué tan fuerte chocan las moléculas con las paredes (impulso impartido por colisión) y de la frecuencia con que ocurren estas colisiones:

$P \propto \text{impulso impartido por colisión} \times \text{frecuencia de colisiones}$

En el caso de una molécula que viaja a velocidad rms, u , el impulso impartido por una colisión con una pared depende del momento de la molécula; es decir, depende del producto de su masa y velocidad, mu . La frecuencia de las colisiones es proporcional tanto al número de moléculas por unidad de volumen, n/V , como de su velocidad, u . Si hay más moléculas en un recipiente, habrá colisiones con más frecuencia con las paredes del recipiente. Cuando la velocidad molecular aumenta, o el volumen del recipiente disminuye, el tiempo requerido para que las moléculas recorran la distancia de una pared a otra se reduce, y las moléculas chocan con más frecuencia con las paredes. Así, tenemos

$$P \propto mu \times \frac{n}{V} \times u \propto \frac{nm u^2}{V} \quad [10.19]$$

Como la energía cinética promedio, $\frac{1}{2} m u^2$, es proporcional a la temperatura, tenemos $m u^2 \propto T$. Si realizamos esta sustitución en la ecuación 10.19, tenemos

$$P \propto \frac{n(m u^2)}{V} \propto \frac{nT}{V} \quad [10.20]$$

Convertamos ahora el signo de proporcionalidad en un signo de igual expresando n como el número de moles de gas. Después insertamos una constante de proporcionalidad, R , la constante de los gases:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad [10.21]$$

Esta expresión es la ecuación del gas ideal.

Un eminente matemático suizo, Daniel Bernoulli (1700-1782), concibió un modelo para los gases que era, en casi todo sentido, el mismo que el modelo de la teoría cinética. A partir de este modelo, Bernoulli dedujo la ley de Boyle y la ecuación del gas ideal. Él fue uno de los primeros ejemplos de la ciencia en desarrollar un modelo matemático a partir de un conjunto de suposiciones, o enunciados hipotéticos. Sin embargo, el trabajo de Bernoulli sobre este tema fue completamente ignorado, sólo para ser redescubierto 100 años después por Clausius y otros científicos. Fue ignorado porque entraba en conflicto con las creencias populares y con el modelo incorrecto de los gases desarrollado por Isaac Newton. Tuvieron que caer aquellos ídolos del pasado para dejar el camino libre a la teoría cinética-molecular. Como ilustra esta historia, la ciencia no es un camino sencillo que lleva directamente a la "verdad". El camino lo construyen los humanos, por lo que zigzaguea. *Ejercicios relacionados: 10.71, 10.72, 10.73 y 10.74.*

■ EJERCICIO RESUELTO 10.13 | Aplicar la teoría cinética-molecular

Una muestra de O_2 gaseoso inicialmente a TPE se comprime a un volumen más pequeño a temperatura constante. ¿Qué efecto tiene este cambio sobre (a) la energía cinética promedio de las moléculas de O_2 , (b) la velocidad promedio de las moléculas de O_2 , (c) el número total de colisiones de las moléculas de O_2 con las paredes del recipiente en una unidad de tiempo, (d) el número de colisiones de las moléculas de O_2 con una unidad de área de la pared del recipiente por unidad de tiempo?

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos aplicar los conceptos de la teoría cinética molecular a una situación en la que un gas se comprime a temperatura constante.

Estrategia: Determinaremos cómo las cantidades de (a)-(d) se ven afectadas por el cambio de volumen a temperatura constante.

Resolución: (a) La energía cinética promedio de las moléculas de O_2 se determina sólo por la temperatura. Así, la energía cinética promedio permanece sin cambio por la compresión de O_2 a temperatura constante. (b) Si la energía cinética promedio de las moléculas de O_2 no cambia, la velocidad promedio permanece constante. (c) El número total de colisiones con las paredes del recipiente por unidad de tiempo debe aumentar, debido a que las moléculas se mueven en un volumen más pequeño, pero con la misma velocidad promedio que antes. Bajo estas condiciones deben encontrarse con una pared con mayor frecuencia. (d) El número de colisiones con una unidad de área de pared por unidad de tiempo aumenta, debido a que el número total de colisiones con las paredes por unidad de tiempo aumenta, y el área de las paredes disminuye.

Comprobación: En un ejercicio conceptual de este tipo, no hay una respuesta numérica por comprobar. Todo lo que podemos comprobar en tales casos es nuestro razonamiento al tiempo que resolvemos el problema.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cómo cambia la velocidad rms de las moléculas de N_2 en una muestra de gas cuando (a) aumenta la temperatura, (b) aumenta el volumen, (c) se mezcla con una muestra de Ar a la misma temperatura?

Respuestas: (a) aumenta, (b) sin efecto, (c) sin efecto.

10.8 EFUSIÓN Y DIFUSIÓN MOLECULAR

De acuerdo con la teoría cinética-molecular, la energía cinética promedio de *cualquier* grupo de moléculas de gas, $\frac{1}{2}mu^2$, tiene un valor específico a una temperatura dada. Entonces, un gas compuesto por partículas ligeras, como el He, tendrá la misma energía cinética promedio que uno compuesto por partículas mucho más pesadas, como el Xe, siempre que los dos gases se encuentran a la misma temperatura. La masa, m , de las partículas del gas más ligero es más pequeña que la del gas más pesado. Como consecuencia, las partículas del gas más ligero deben tener una velocidad rms, u , mayor que las partículas del más pesado. La siguiente ecuación, que expresa este hecho de forma cuantitativa, puede deducirse a partir de la teoría cinética molecular:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad [10.22]$$

Como la masa molar, M , aparece en el denominador, entre menos masa tengan las moléculas de gas, mayor será la velocidad rms, u .

La figura 10.19 $\blacktriangle$ muestra la distribución de las velocidades moleculares de varios gases a 25 °C. Observe cómo se desplazan las distribuciones hacia las velocidades más elevadas de los gases con masas molares menores.

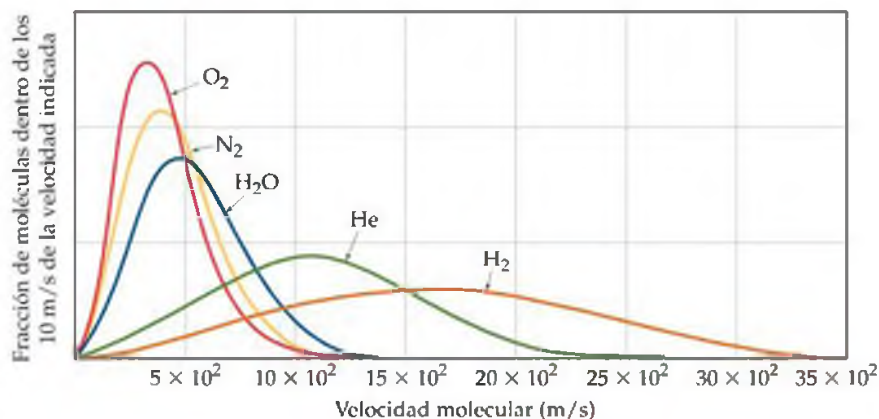


Figura 10.19 Efecto de la masa molecular sobre las velocidades moleculares. Comparación de las distribuciones de las velocidades moleculares para distintos gases a 25 °C. Las moléculas con masas moleculares pequeñas tienen velocidades rms elevadas.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.14 Calcular la raíz de la velocidad cuadrática media

Calcule la velocidad rms, u , de una molécula de N_2 a 25 °C.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan la identidad del gas y la temperatura; las dos cantidades necesarias para calcular la velocidad rms.

Estrategia: Calcularemos la velocidad rms mediante la ecuación 10.22.

Resolución: Para utilizar la ecuación 10.22, debemos convertir cada cantidad en unidades SI, para que todas las unidades sean compatibles. También utilizaremos R en unidades de J/mol·K (Tabla 10.2) para hacer que las unidades se cancelen correctamente.

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$M = 28.0 \text{ g/mol} = 28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 8.314 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{K} \quad (\text{estas unidades se siguen del hecho de que } 1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2)$$

$$u = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})}{28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = 5.15 \times 10^2 \text{ m/s}$$

Comentario: Esto corresponde a una velocidad de 1150 mi/h. Como el peso molecular promedio de las moléculas de aire es ligeramente mayor que el del N_2 , la velocidad rms de las moléculas de aire es un poco menor que la del N_2 . La velocidad a la que se propaga el sonido a través del aire es de 350 m/s, un valor de aproximadamente dos tercios de la velocidad rms promedio de las moléculas de aire.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la velocidad rms de un átomo de He a 25 °C?

Respuesta: $1.36 \times 10^3 \text{ m/s}$.



▲ **Figura 10.20 Efusión.** La mitad superior de este cilindro está llena de un gas, y la mitad inferior es un espacio evacuado. Las moléculas de gas efunden (escapan) a través de un agujero diminuto en la pared divisoria sólo cuando aciertan en el agujero.

La dependencia de las velocidades moleculares con respecto a la masa tiene varias consecuencias interesantes. El primer fenómeno es la **efusión**, que es el escape de moléculas de un gas a través de un agujero diminuto hacia un espacio evacuado (vacío), como se muestra en la figura 10.20 ◀. El segundo es la **difusión**, que es la dispersión de una sustancia dentro de un espacio o dentro de una segunda sustancia. Por ejemplo, las moléculas de un perfume se difunden dentro de una habitación.

Ley de efusión de Graham

En 1846, Thomas Graham (1805-1869) descubrió que la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar. Suponga que tenemos dos gases a la misma temperatura y presión en recipientes con agujeros diminutos idénticos. Si las velocidades de efusión de las dos sustancias son r_1 y r_2 , y sus respectivas masas molares son $\mathcal{M}_1$ y $\mathcal{M}_2$, la **ley de Graham** establece que:

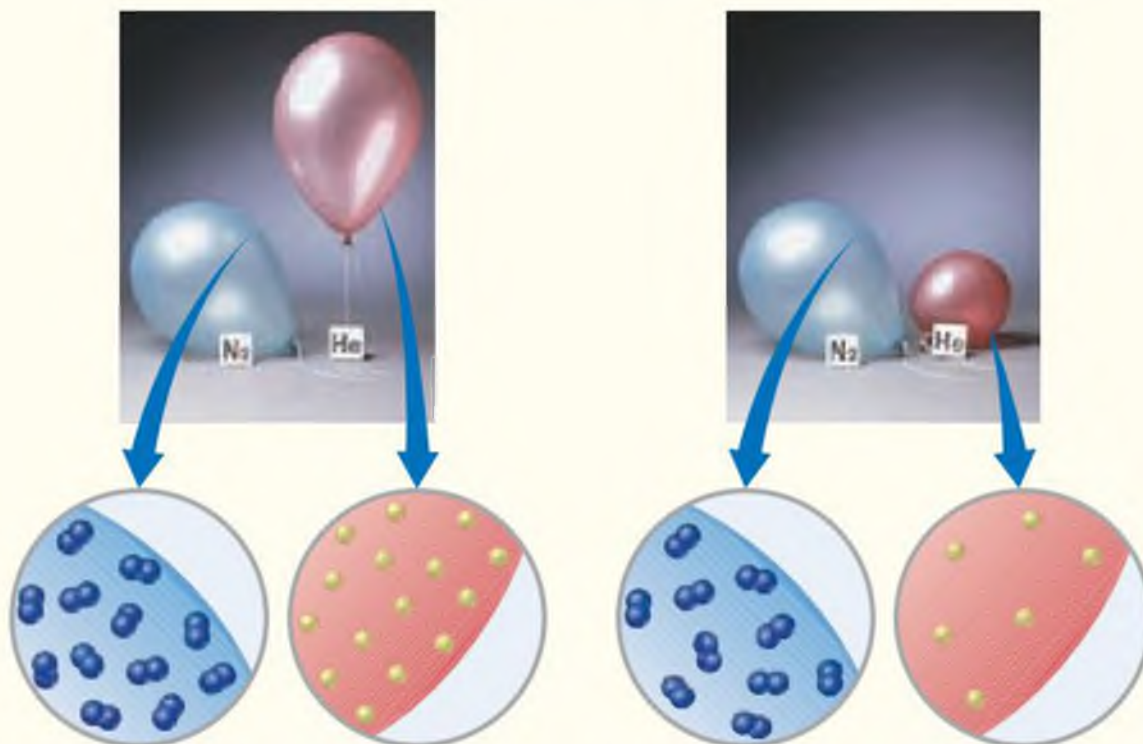
$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad [10.23]$$

La ecuación 10.23 compara las *velocidades* de efusión de dos gases distintos en condiciones idénticas, e indica que el gas más ligero efunde con más rapidez.

LEY DE EFUSIÓN DE GRAHAM

La velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar.

El gas efunde (escapa) a través de los poros de un globo. En condiciones de presión y temperatura idénticas, el gas más ligero efunde con mayor rapidez.



Dos globos se llenan hasta el mismo volumen, uno con nitrógeno y otro con helio.

Después de 48 horas, el globo que se llenó con helio es más pequeño que el que se llenó con nitrógeno, debido a que el helio escapa con más rapidez que el nitrógeno.

▲ **Figura 10.21 Ilustración de la ley de Graham.**

La figura 10.20 ilustra el fundamento de la ley de Graham. La única forma que tiene una molécula para escapar de su recipiente es que le “acierta” al agujero en la pared divisoria. Entre más rápido se muevan las moléculas, mayor será la probabilidad de que una molécula acierte en el agujero y escape por efusión. Esto implica que la velocidad de efusión es directamente proporcional a la velocidad rms de las moléculas. Como R y T son constantes, tenemos, a partir de la ecuación 10.22

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{3RT/M_1}{3RT/M_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad [10.24]$$

Como se esperaba de la ley de Graham, el helio escapa de los recipientes a través de agujeros diminutos más rápidamente que otros gases de mayor peso molecular (Figura 10.21 ◀).

■ EJERCICIO RESUELTO 10.15 | Aplicar la ley de Graham

Un gas desconocido compuesto por moléculas diatómicas homonucleares efunde a una velocidad que es tan sólo 0.355 veces la del O_2 a la misma temperatura. Calcule la masa molar del gas desconocido, e identifíquelo.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan la velocidad de efusión de un gas desconocido relativa a la del O_2 , y se nos pide calcular la masa molar y descubrir la identidad del gas. Por lo tanto, debemos relacionar las velocidades relativas de efusión con las masas molares relativas.

Estrategia: Utilizamos la ley de efusión de Graham, ecuación 10.23, para determinar la masa molar del gas desconocido. Si hacemos que r_x y M_x representen la velocidad de efusión y la masa molar del gas desconocido, respectivamente, la ecuación 10.23 puede escribirse de la siguiente forma:

Resolución: A partir de la información dada

Así,

Ahora despejamos la masa molar desconocida, M_x

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_x}}$$

$$r_x = 0.355 \times r_{O_2}$$

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = 0.355 = \sqrt{\frac{32.0 \text{ g/mol}}{M_x}}$$

$$\frac{32.0 \text{ g/mol}}{M_x} = (0.355)^2 = 0.126$$

$$M_x = \frac{32.0 \text{ g/mol}}{0.126} = 254 \text{ g/mol}$$

Como se nos indicó que el gas desconocido está compuesto por moléculas diatómicas homonucleares, debe tratarse de un elemento. La masa molar debe representar el doble del peso atómico de los átomos del gas desconocido. Concluimos que el gas desconocido es I_2 .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la relación de las velocidades de efusión de N_2 y O_2 , r_{N_2}/r_{O_2} .

Respuesta: $r_{N_2}/r_{O_2} = 1.07$.

Difusión y trayectoria libre media

La difusión, al igual que la efusión, es más rápida en el caso de las moléculas con menos masa que en el de las moléculas más pesadas. De hecho, la ley de Graham, ecuación 10.23, aproxima la relación de las velocidades de difusión de dos gases en condiciones experimentales idénticas. No obstante, las colisiones moleculares hacen que la difusión sea más complicada que la efusión.

Por la escala horizontal de la figura 10.19 nos damos cuenta de que las velocidades de las moléculas son muy elevadas. Por ejemplo, la velocidad promedio del N_2 a temperatura ambiente es de 515 m/s (1150 mi/h). A pesar de esta velocidad elevada, si alguien destapa un matraz de perfume en un extremo de una habitación, pasará algún tiempo, tal vez algunos minutos, antes de que la esencia sea detectada en el otro extremo de la habitación. La difusión de los gases es mucho más lenta que las velocidades moleculares, debido a las colisiones moleculares.* Estas colisiones

*La velocidad a la que el perfume se mueve a través de la habitación también depende de qué tan mezclado se encuentre el aire, de acuerdo con los gradientes de temperatura y con el movimiento de las personas. No obstante, incluso con la ayuda de estos factores, se necesita todavía mucho tiempo para que las moléculas recorran la habitación; más de lo que uno esperaría de la velocidad rms sola.

El hecho de que las moléculas más ligeras se muevan a velocidades promedio más elevadas que las moléculas más pesadas tiene muchas consecuencias y aplicaciones interesantes. Por ejemplo, el esfuerzo por desarrollar la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial requirió que los científicos separaran al isótopo del uranio ^{235}U relativamente poco abundante (0.7%) del ^{238}U más abundante (99.3%). Esta separación se logró convirtiendo el uranio en un compuesto volátil, UF_6 , al que después se pasó a través de barreras porosas. Debido a los diámetros de los poros, este proceso no es una efusión simple. No obstante, la dependencia de la masa molar es casi la misma. La pequeña diferencia en la masa molar entre los dos hexafluoruros, $^{235}\text{UF}_6$ y $^{238}\text{UF}_6$ ocasionó que las moléculas se movieran a velocidades ligeramente distintas:

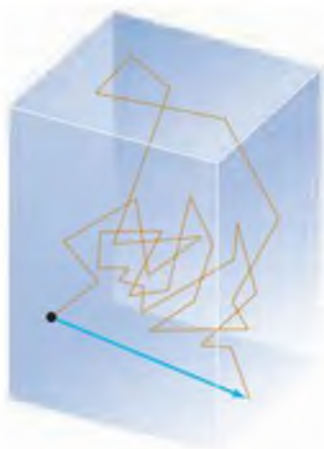
$$\frac{r_{235}}{r_{238}} = \sqrt{\frac{352.04}{349.03}} = 1.0043$$

Entonces, el gas que en un principio aparecía en el lado opuesto de la barrera tenía un enriquecimiento muy pequeño en la molécula

la más ligera. El proceso de efusión se repitió miles de veces, dando lugar a una separación casi completa de los dos isótopos del uranio.

La separación por efusión de los isótopos del uranio ha sido remplazada en gran medida por una técnica que utiliza centrifugas. En este procedimiento, rotores cilíndricos que contienen vapor de UF_6 giran a alta velocidad dentro de un recipiente evacuado. Las moléculas que contienen el isótopo de ^{238}U , más pesado, se mueven más cerca de las paredes giratorias, mientras que las moléculas que contienen el isótopo de ^{235}U , más ligero, permanecen en el centro de los cilindros. Una corriente de gas mueve al UF_6 desde el centro de una centrifuga hacia la otra. Las plantas que utilizan centrifugas consumen menos energía y pueden construirse de forma más compacta y modular, que aquellas que se basan en la efusión. Tales plantas aparecen con frecuencia en las noticias cuando países como Irán y Corea del Norte enriquecen uranio en el isótopo ^{235}U para utilizarlo como energía nuclear y armamento nuclear.

Ejercicios relacionados: 10.79 y 10.80.



▲ **Figura 10.22** Difusión de una molécula de gas. Por cuestiones de claridad, no se muestran otras moléculas de gas en el recipiente. La trayectoria de la molécula de interés comienza en el punto. Cada segmento de línea corto representa el recorrido entre una colisión y otra. La flecha azul indica la distancia neta recorrida por la molécula.

ocurren con bastante frecuencia en gases a presión atmosférica; aproximadamente 10^{10} veces por segundo por cada molécula. Las colisiones ocurren porque las moléculas de los gases reales tienen volúmenes finitos.

Como consecuencia de las colisiones moleculares, la dirección del movimiento de una molécula de gas cambia constantemente. Por lo tanto, la difusión de una molécula de un punto a otro consiste en muchos segmentos cortos en línea recta, debido a que las colisiones la avientan en direcciones aleatorias, como muestra la figura 10.22. Primero la molécula se mueve en una dirección, y luego en otra; en un instante a velocidad alta, y luego a velocidad baja.

La distancia promedio recorrida por una molécula entre colisiones se conoce como la **trayectoria libre media** de la molécula. La trayectoria libre media varía con la presión, como ilustra la siguiente analogía. Imagine que camina por un centro comercial. Cuando el centro comercial está muy lleno (presión alta), la distancia promedio que puede caminar antes de encontrarse con alguien es corta (trayectoria libre media corta). Cuando el centro comercial está vacío (presión baja), puede caminar una distancia larga (trayectoria libre media larga), antes de encontrarse con alguien. La trayectoria libre media para las moléculas de aire en el nivel del mar es de alrededor de 60 nm (6×10^{-8} m). Aproximadamente a 100 km de altitud, donde la densidad del aire es mucho menor, la trayectoria libre media es de alrededor de 10 cm, cerca de 1 millón de veces más larga que en la superficie terrestre.

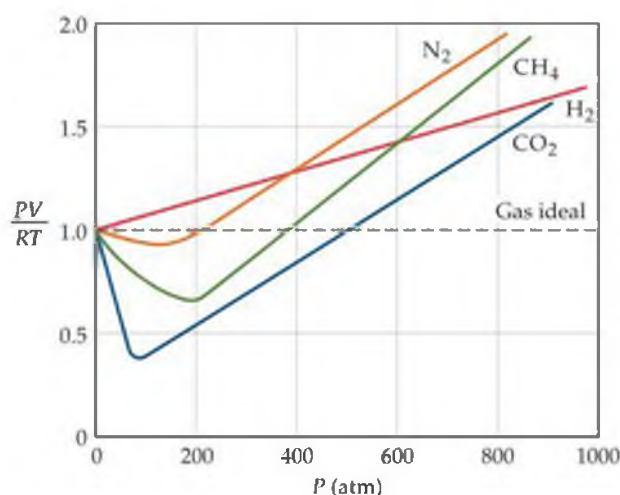
PIÉNSELO UN POCO

¿Los siguientes cambios aumentarán, disminuirán o no tendrán efecto sobre la trayectoria libre media de las moléculas de gas de una muestra? (a) Aumento de la presión, (b) disminución de la temperatura.

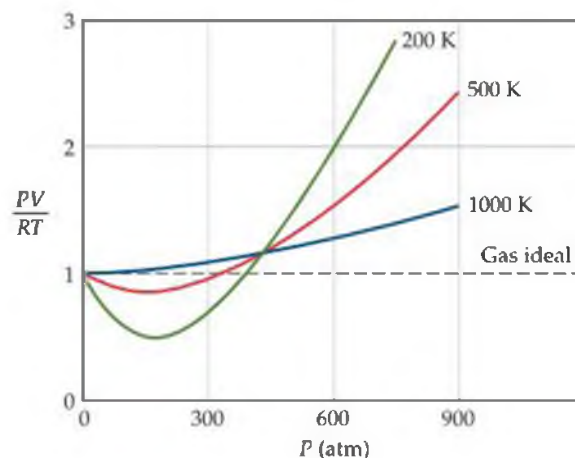
10.9 GASES REALES: DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

Aunque la ecuación del gas ideal representa una descripción muy útil de los gases, todos los gases reales no cumplen hasta cierto grado esta relación. El grado en el que un gas real se desvía del comportamiento ideal puede visualizarse si reacomodamos la ecuación del gas ideal para obtener n :

$$\frac{PV}{RT} = n \quad [10.25]$$



▲ **Figura 10.23** Efecto de la presión sobre el comportamiento de varios gases. Las relaciones de PV/RT en función de la presión se comparan para un mol de varios gases a 300 K. Los datos para el CO_2 son a 313 K, debido a que el CO_2 se licua en condiciones de 300 K si la presión es alta. La línea punteada horizontal muestra el comportamiento de un gas ideal.



▲ **Figura 10.24** Efecto de la temperatura y la presión sobre el comportamiento del nitrógeno gaseoso. La relación de PV/RT en función de la presión se muestran para 1 mol de nitrógeno gaseoso a tres temperaturas. Conforme aumenta la temperatura, el gas se aproxima más al comportamiento ideal, el cual se representa mediante la línea punteada horizontal.

Para un mol de gas ideal ($n = 1$), la cantidad PV/RT es igual a 1 a todas las presiones. En la figura 10.23 ▲ PV/RT se grafica como una función de P para un mol de varios gases distintos. A presiones elevadas la desviación del comportamiento ideal ($PV/RT = 1$) es grande y es distinta para cada gas. Por lo tanto, los gases reales no tienen un comportamiento ideal cuando la presión es elevada. Sin embargo, a presiones bajas (generalmente menores a 10 atm), la desviación del comportamiento ideal es pequeña y podemos utilizar la ecuación del gas ideal sin generar errores graves.

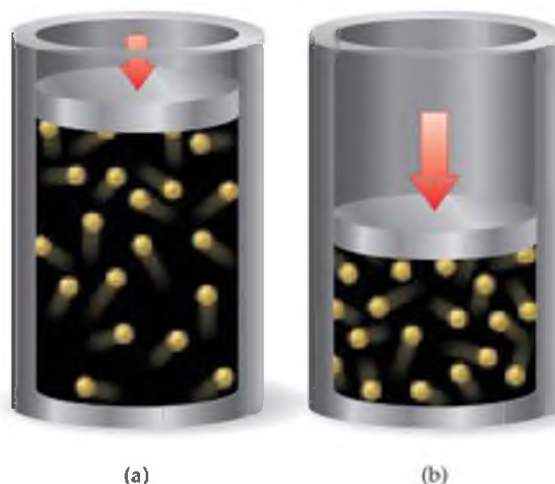
La desviación del comportamiento ideal también depende de la temperatura. La figura 10.24 ▲ muestra las gráficas de PV/RT en función de la P , para 1 mol de N_2 a tres temperaturas. Cuando la temperatura aumenta, el comportamiento del gas se aproxima mucho al de un gas ideal. En general, las desviaciones del comportamiento ideal aumentan cuando la temperatura disminuye, y se vuelven significativas cerca de la temperatura en la que el gas se convierte en líquido (se licua).

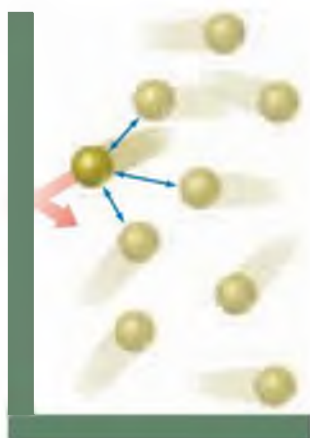
PIÉNSELO UN POCO

¿Esperaría que el gas helio se desvíe más del comportamiento ideal a (a) 100 K y 1 atm, (b) 100 K y 5 atm o (c) 300 K y 2 atm?

Las suposiciones básicas de la teoría cinética-molecular nos ayudan a comprender por qué los gases reales se desvían del comportamiento ideal. Se supone que las moléculas de un gas ideal no ocupan espacio y que no hay atracciones entre ellas. Sin embargo, las moléculas reales tienen volúmenes finitos y se atraen entre sí. Como muestra la figura 10.25 ►, el espacio libre desocupado en el que las moléculas pueden moverse es un poco menor que el volumen del recipiente. A presiones relativamente bajas, el volumen de las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen del recipiente. Así, el volumen libre disponible para las moléculas es en esencia todo el volumen del recipiente. Sin embargo, cuando la presión aumenta, el espacio libre en el que las moléculas pueden moverse se vuelve una fracción más pequeña del volumen del recipiente. Por lo tanto, bajo estas condiciones los volúmenes del gas tienden a ser un poco más grandes que los predichos mediante la ecuación del gas ideal.

▼ **Figura 10.25** Comparación del volumen de las moléculas de un gas con el volumen del recipiente. En (a), a presión baja, el volumen combinado de las moléculas del gas es pequeño con respecto al volumen del recipiente, y podemos decir que el espacio vacío entre las moléculas es aproximadamente igual al volumen del recipiente. En (b), a presión elevada, el volumen combinado de las moléculas del gas es una fracción más grande del espacio total disponible. Ahora debemos explicar el volumen de las moléculas en términos del espacio vacío disponible para el movimiento de las moléculas del gas.





▲ **Figura 10.26 Efecto de las fuerzas intermoleculares sobre la presión de un gas.** La molécula que está a punto de chocar con la pared experimenta fuerzas de atracción de las moléculas de gas cercanas, y su impacto sobre la pared es por lo tanto disminuido. La disminución del impacto significa que la molécula ejerce una presión menor que la esperada sobre la pared. Las fuerzas de atracción se vuelven significativas sólo bajo condiciones de presión elevada, cuando la distancia promedio entre las moléculas es pequeña.

Además, las fuerzas de atracción entre las moléculas entran en acción a distancias cortas, como cuando las moléculas se aglomeran a altas presiones. Debido a estas fuerzas de atracción, el impacto de una molécula dada con la pared del recipiente se ve disminuido. Si pudiéramos detener la acción de un gas, las posiciones de las moléculas podrían verse como en la ilustración de la figura 10.26 ◀. La molécula que está a punto de hacer contacto con la pared experimenta las fuerzas de atracción de las moléculas cercanas. Estas atracciones disminuyen la fuerza con la que la molécula golpea la pared. Como resultado, la presión es menor que la de un gas ideal. Este efecto sirve para disminuir la relación PV/RT por debajo de su valor ideal, como se ve en la figura 10.23. Sin embargo, cuando la presión es lo suficientemente alta, los efectos del volumen dominan y la relación PV/RT aumenta por encima del valor ideal.

La temperatura determina qué tan efectivas son las fuerzas de atracción entre las moléculas de un gas. Cuando un gas se enfría, la energía cinética promedio de las moléculas disminuye, pero las atracciones intermoleculares permanecen constantes. En cierto sentido, al enfriar un gas se priva a las moléculas de la energía que necesitan para superar su influencia de atracción mutua. Los efectos de la temperatura que aparecen en la figura 10.24 ilustran muy bien este punto. Cuando la temperatura aumenta, la desviación negativa de PV/RT del comportamiento de gas ideal desaparece. La diferencia que permanece a temperatura elevada se debe principalmente al efecto de los volúmenes finitos de las moléculas.

PIÉNSELO UN POCO

Mencione dos razones por las cuales los gases se desvían del comportamiento ideal.

La ecuación de van der Waals

Los ingenieros y científicos que trabajan con gases a presiones elevadas con frecuencia no pueden utilizar la ecuación del gas ideal para predecir las propiedades presión-volumen de los gases, debido a que las desviaciones del comportamiento ideal son demasiado grandes. Una ecuación útil desarrollada para predecir el comportamiento de los gases reales fue propuesta por el científico holandés Johannes van der Waals (1837-1923).

Van der Waals se percató que la ecuación del gas ideal podría corregirse para explicar los efectos de las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y de los volúmenes moleculares. Presentó dos constantes, a y b , para hacer estas correcciones. La constante a es una medida de qué tan fuerte se atraen las moléculas de gas entre sí. La constante b es una medida del volumen pequeño pero finito ocupado por las moléculas de gas mismas. Su descripción del comportamiento de un gas se conoce como la **ecuación de van der Waals**:

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad [10.26]$$

En esta ecuación, el factor n^2a/V^2 explica las fuerzas de atracción. La ecuación de van der Waals aumenta la presión, P , añadiendo n^2a/V^2 debido a que las fuerzas de atracción entre las moléculas tienden a reducir la presión (Figura 10.26). Es decir, se debe agregar una corrección para dar la presión que tendría un gas ideal. La forma del factor de corrección, n^2a/V^2 , resulta debido a que las fuerzas de atracción entre pares de moléculas aumenta de acuerdo con el cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen, $(n/V)^2$.

El factor nb explica el pequeño, pero finito volumen ocupado por las moléculas de gas mismas (Figura 10.25). La ecuación de van der Waals reduce el volumen, V , restando nb para dar el volumen libre disponible a las moléculas de gas. Es decir, las partículas de un gas ideal tienen todo el volumen, V , como espacio libre para moverse, mientras que un gas real sólo tiene disponible el volumen $V - nb$ como espacio libre.

Las constantes a y b , las cuales se conocen como *constantes de van der Waals*, se determinan de forma experimental como cantidades positivas que difieren para cada gas. La tabla 10.3 ▼ presenta valores de estas constantes para varios gases. Observe que los valores de a y b por lo general aumentan cuando aumenta la masa de la molécula, y cuando aumenta la complejidad de su estructura. Las moléculas más

TABLA 10.3 ■ Constantes de van der Waals para moléculas de gas

Sustancia	a (L ² -atm/mol ²)	b (L/mol)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
H ₂ O	5.46	0.0305
CH ₄	2.25	0.0428
CO ₂	3.59	0.0427
CCl ₄	20.4	0.1383

grandes y más pesadas tienen volúmenes más grandes y suelen tener fuerzas de atracción intermoleculares más grandes. Como veremos en el siguiente capítulo, las sustancias con fuerzas de atracción intermoleculares grandes son relativamente fáciles de licuar.

■ EJERCICIO RESUELTO 10.16 | Uso de la ecuación de van der Waals

Si 1.000 mol de un gas ideal se confinara en 22.41 L a 0.0 °C, ejercería una presión de 1.000 atm. Utilice la ecuación de van der Waals y las constantes de la tabla 10.3 para estimar la presión ejercida por 1.000 mol de Cl₂(g) en 22.41 L a 0.0 °C.

SOLUCIÓN

Análisis: La cantidad que debemos despejar es la presión. Como utilizaremos la ecuación de van der Waals, debemos identificar los valores apropiados de las constantes que aparecen en ella.

Estrategia: Al despejar P de la ecuación 10.26, tenemos

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

Resolución: Si sustituimos $n = 1.000$ mol, $R = 0.08206$ L-atm/mol-K, $T = 273.2$ K, $V = 22.41$ L, $a = 6.49$ L²-atm/mol² y $b = 0.0562$ L/mol, tenemos:

$$P = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273.2 \text{ K})}{22.41 \text{ L} - (1.000 \text{ mol})(0.0562 \text{ L/mol})} - \frac{(1.000 \text{ mol})^2(6.49 \text{ L}^2\text{-atm/mol}^2)}{(22.41 \text{ L})^2}$$

$$= 1.003 \text{ atm} - 0.013 \text{ atm} = 0.990 \text{ atm}$$

Comprobación: Esperamos una presión no tan alejada de 1.000 atm, la cual sería el valor para un gas ideal, por lo que nuestra respuesta parece bastante razonable.

Comentario: Observe que el primer término, 1.003 atm, es la presión corregida para el volumen molecular. Este valor es mayor que el valor ideal, 1.000 atm, ya que el volumen en el que las moléculas están libres para moverse es más pequeño que el volumen del recipiente, 22.41 L. Entonces, las moléculas deben chocar con más frecuencia con las paredes del recipiente. El segundo factor, 0.013 atm, corrige las fuerzas intermoleculares. Las atracciones intermoleculares entre las moléculas reducen la presión a 0.990 atm. Por lo tanto, podemos concluir que las atracciones intermoleculares son la causa principal de la pequeña desviación del Cl₂(g) del comportamiento ideal bajo las condiciones experimentales establecidas.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere una muestra de 1.000 mol de CO₂(g) confinada en un volumen de 3.000 L a 0.0 °C. Calcule la presión del gas utilizando (a) la ecuación del gas ideal, y (b) la ecuación de van der Waals.

Respuestas: (a) 7.473 atm, (b) 7.182 atm.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

El cianógeno, un gas altamente tóxico, está compuesto por 46.2% de C y 53.8% de N en masa. A 25 °C y 751 torr, 1.05 g de cianógeno ocupan 0.500 L. (a) ¿Cuál es la fórmula molecular del cianógeno? (b) Prediga su estructura molecular. (c) Prediga la polaridad del compuesto.

SOLUCIÓN

Análisis: Primero debemos determinar la fórmula molecular de un compuesto a partir de los datos de un análisis elemental y de los datos sobre las propiedades de la sustancia gaseosa. Así que tenemos dos cálculos separados por realizar.

(a) Estrategia: Podemos utilizar la composición porcentual del compuesto para calcular su fórmula empírica. [∞ \(Sección 3.5\)](#) Después, podemos determinar la fórmula molecular mediante la comparación de la masa de la fórmula empírica con la masa molar. [∞ \(Sección 3.5\)](#)

Resolución: Para determinar la fórmula empírica, asumimos que tenemos 100 g de muestra del compuesto, y después calculamos el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$\text{Moles de C} = (46.2 \text{ g C}) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} \right) = 3.85 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de N} = (53.8 \text{ g N}) \left(\frac{1 \text{ mol N}}{14.01 \text{ g N}} \right) = 3.84 \text{ mol N}$$

Como la relación de moles de los dos elementos es esencialmente 1:1, la fórmula empírica es CN.

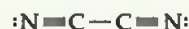
Para determinar la masa molar del compuesto, utilizamos la ecuación 10.11.

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{p} = \frac{(1.05 \text{ g}/0.500 \text{ L}) (0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}) (298 \text{ K})}{(751/760) \text{ atm}} = 52.0 \text{ g/mol}$$

La masa molar asociada con la fórmula empírica, CN, es $12.0 + 14.0 = 26.0 \text{ g/mol}$. Al dividir la masa molar del compuesto entre la de su fórmula empírica obtenemos $(52.0 \text{ g/mol}) / (26.0 \text{ g/mol}) = 2.00$. Por lo tanto, la molécula tiene el doble de átomos de cada elemento que la fórmula empírica, lo que da la fórmula molecular C_2N_2 .

(b) Estrategia: Para determinar la estructura molecular de la molécula, primero debemos determinar su estructura de Lewis. [∞ \(Sección 8.5\)](#) Después podemos utilizar el modelo RPECV para predecir la estructura. [∞ \(Sección 9.2\)](#)

Resolución: La molécula tiene $2(4) + 2(5) = 18$ electrones de capa de valencia. Mediante la prueba y error, buscamos una estructura de Lewis con 18 electrones de valencia en la que cada átomo tenga un octeto, y en la que las cargas formales sean lo más bajas posible. La siguiente estructura cumple estos criterios:



Esta estructura tiene una carga formal igual a cero en cada átomo.

La estructura de Lewis muestra que cada átomo tiene dos dominios de electrones (cada nitrógeno tiene un par de electrones no enlazantes y un enlace triple, mientras que cada carbono tiene un enlace triple y un enlace sencillo). Entonces, la geometría de dominios de electrones alrededor de cada átomo es lineal, lo que ocasiona que la molécula general sea lineal.

(c) Estrategia: Para determinar la polaridad de la molécula, debemos analizar la polaridad de los enlaces individuales y la geometría general de la molécula.

Resolución: Debido a que la molécula es lineal, esperamos que los dos dipolos creados por la polaridad del enlace carbono-nitrógeno se cancelen entre sí, y que dejen a la molécula sin momento dipolar.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 10.1 Las sustancias que son gases a temperatura ambiente tienden a ser sustancias moleculares con masa molecular bajas. El aire, una mezcla compuesta principalmente por N_2 y O_2 , es el gas más común que se puede encontrar. Algunos líquidos y sólidos también existen en el estado gaseoso, a los que se conoce como vapores. Los gases son compresibles; se mezclan en todas las proporciones debido a que sus moléculas componentes están muy separadas entre sí.

Sección 10.2 Para describir el estado, o condición, de un gas, debemos especificar cuatro variables: presión (P), volumen (V), temperatura (T) y cantidad (n). Por lo general el volumen se mide en litros, la temperatura en kelvins y la cantidad de gas en moles. La **presión** es la fuerza por unidad de área. Se expresa en unidades SI como **pascuales**, Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/m}\cdot\text{s}^2$). Una unidad relacionada, el **bar**, es igual a 10^5 Pa . En química, la **presión atmosférica estándar** se utiliza para definir la **atmósfera** (atm) y el **torr** (también llamado milímetro de mercurio). Una atmósfera de presión es igual a 101.325 kPa , o 760 torr . Con frecuencia se utiliza un barómetro para medir la presión atmosférica. Se puede utilizar un manómetro para medir la presión de los gases confinados.

Secciones 10.3 y 10.4 Los estudios han revelado varias leyes de los gases sencillas: para una cantidad constante de gas a temperatura constante, el volumen de gas es inversamente proporcional a la presión (**ley de Boyle**). Para una cantidad fija de gas a presión constante, el volumen es directamente proporcional a su temperatura absoluta (**ley de Charles**). Volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas (**hipótesis de Avogadro**). Para un gas a temperatura y presión constantes, el volumen del gas es directamente proporcional al número de moles del gas (**ley de Avogadro**). Cada una de estas leyes de los gases es un caso especial de la ecuación del gas ideal.

La **ecuación del gas ideal**, $PV = nRT$, es la ecuación de estado para un gas ideal. El término R en esta ecuación es la **constante de los gases**. Podemos utilizar la ecuación del gas ideal para calcular cómo cambia una variable cuando se modifica una o más de las otras variables. La mayoría de los gases a presiones aproximadas a 1 atm y a temperaturas cercanas y mayores a los 273 K cumplen a la ecuación del gas ideal razonablemente bien. A las condiciones de 273 K (0°C) y 1 atm se les conoce como **temperatura y presión estándar (TPE)**. En todas las aplicaciones de la ecuación del gas ideal debemos recordar convertir las temperaturas a la escala de temperatura absoluta (la escala Kelvin).

Secciones 10.5 y 10.6 Mediante el uso de la ecuación del gas ideal podemos relacionar la densidad de un gas a su masa molar: $M = dRT/P$. También podemos utilizar la ecuación del gas ideal para resolver problemas que involucran gases como reactivos o productos en reacciones químicas.

En las mezclas de gases la presión total es la suma de las **presiones parciales** que cada gas ejercería si estuviera presente sólo bajo las mismas condiciones (**ley de Dalton de las presiones parciales**). La presión parcial de un componente de la mezcla es igual su fracción molar por la presión total: $P_1 = X_1 P$. La **fracción molar** es la relación de las moles de un componente de una mezcla entre el total de moles de todos los componentes. En el cálculo de la cantidad de un gas recolectado sobre agua, se debe hacer una corrección para la presión parcial del vapor de agua en la mezcla gaseosa.

Sección 10.7 La **teoría cinética-molecular** explica las propiedades de un gas ideal en términos de un conjunto de afirmaciones acerca de la naturaleza de los gases. De manera breve, estas afirmaciones son las siguientes: las moléculas se encuentran en movimiento caótico continuo. El volumen de las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen de su recipiente. Las moléculas de gas no tienen fuerza de atracción entre sí. Sus colisiones son elásticas. La energía cinética promedio de las moléculas del gas es proporcional a la temperatura absoluta.

Las moléculas de un gas no tienen la misma energía cinética en un instante determinado. Sus velocidades se distribuyen dentro de un intervalo amplio; la distribución varía con la masa molar del gas y con su temperatura. La **raíz de la velocidad cuadrática media (rms)**, u , varía en proporción con la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e **inversamente** con la raíz cuadrada de la masa molar: $u = \sqrt{3RT/M}$.

Sección 10.8 Se deriva de la teoría cinética-molecular que la velocidad a la cual un gas experimenta **efusión** (escapa a través de un agujero diminuto hacia un espacio evacuado o vacío) es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar (**ley de Graham**). La **difusión** de un gas a través del espacio ocupado por un segundo gas es otro fenómeno relacionado con las velocidades a las cuales las moléculas se mueven. Debido a que las moléculas colisionan entre sí con frecuencia, la **trayectoria libre media**, la distancia media recorrida entre las colisiones, es corta. Las colisiones entre las moléculas limita la velocidad con que las moléculas de un gas pueden difundirse.

Sección 10.9 Las desviaciones del comportamiento ideal aumentan en magnitud a medida que la presión aumenta y la temperatura disminuye. El grado de no idealidad de un gas real se puede ver al examinar la ecuación $PV = RT$ para una molécula del gas como una función de la presión; para un gas ideal, esta cantidad es exactamente 1 en todas las presiones. Los gases reales se desvían del comportamiento ideal debido a que las moléculas poseen un volumen finito y experimentan fuerzas de atracción entre sí. La **ecuación de van der Waals** es una ecuación de estado para los gases que modifica la ecuación del gas ideal para explicar el volumen intermolecular intrínseco y las fuerzas intermoleculares.

HABILIDADES CLAVE

- Convertir entre unidades de presión con énfasis en torr y atmósferas.
- Calcular P , V , n o T mediante el uso de la ecuación del gas ideal.
- Comprender cómo se relacionan las leyes de los gases con la ecuación del gas ideal y aplicar las leyes de los gases en los cálculos.
- Calcular la densidad o el peso molecular de un gas.
- Calcular el volumen de gas utilizado o formado en una reacción química.
- Calcular la presión total de una mezcla de gases dadas sus presiones parciales o la información disponible para calcular las presiones parciales.
- Describir la teoría cinética-molecular y la manera en que explica la presión y la temperatura de un gas, las leyes de los gases y las velocidades de efusión y difusión.
- Explicar por qué las atracciones intermoleculares y los volúmenes moleculares ocasionan que los gases reales se desvíen de su comportamiento ideal a presión elevada o a temperatura baja.

ECUACIONES CLAVE

$$PV = nRT \quad [10.5]$$

Ecuación del gas ideal

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad [10.8]$$

La ley de los gases combinada, muestra como P , V y T están relacionados para una constante n

$$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.10]$$

Cálculo de la densidad o masa molar de un gas

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots \quad [10.12]$$

Relación de la presión total de una mezcla de gases con las presiones parciales de sus componentes (ley de Dalton de las presiones parciales)

$$P_i = \left(\frac{n_i}{n_t} \right) P_t = X_i P_t \quad [10.15]$$

Relación de la presión parcial con la fracción molar

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \quad [10.22]$$

Relación de la raíz de la velocidad cuadrática media (rms) de las moléculas de gas con la temperatura y la masa molar

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad [10.23]$$

Relación de las velocidades relativas de efusión de dos gases con sus masas molares

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

10.1 Marte tiene una presión atmosférica promedio de 0.007 atm. ¿Sería más fácil o más difícil beber de un popote en Marte que en la Tierra? Explique su respuesta. [Sección 10.2]

10.2 Asuma que tiene una muestra de gas dentro de un recipiente con un pistón móvil, como el que aparece a continuación. (a) Dibuje de nuevo el recipiente para mostrar qué podría verse si se incrementa la temperatura del gas de 300 a 500 K mientras la presión permanece constante (b) Dibuje de nuevo el recipiente para mostrar cómo se vería si la presión en el pistón aumenta de 1.0 a 2.0 atm mientras la temperatura se mantiene constante. [Sección 10.3]



10.3 Considere la muestra de gas que aparece representada a continuación. ¿Cómo se vería el dibujo si el volumen y la temperatura permanecieran constantes mientras elimina el gas suficiente para disminuir la presión por un factor de 2? [Sección 10.3]



10.4 Considere la siguiente reacción:

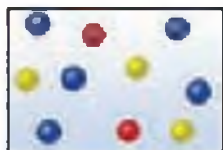


Imagine que esta reacción ocurre en un recipiente que tiene un pistón que se mueve para permitir que se mantenga una presión constante cuando ocurre una reacción a temperatura constante. (a) ¿Qué sucede con el volumen del recipiente como resultado de la reacción? Explique su respuesta. (b) Si se impide el movimiento del pistón, ¿qué sucede con la presión como resultado de la reacción? [Secciones 10.3 y 10.5]

- 10.5** Considere el dispositivo que aparece a continuación, el cual muestra los gases en dos recipientes y un recipiente vacío. Cuando las llaves de paso se abren y se permite la mezcla de los gases a temperatura constante, ¿cuál es la distribución de los átomos en cada recipiente? Asuma que los recipientes son de igual volumen, e ignore el volumen de los tubos que los conectan. ¿Cuál de los gases tiene la presión parcial más alta una vez que se abren las llaves de paso? [Sección 10.6]

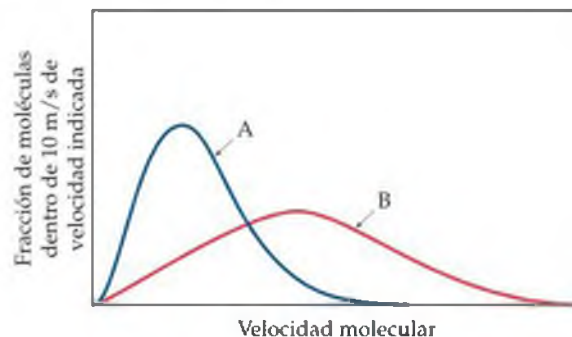


- 10.6** El dibujo que aparece a continuación representa una mezcla de tres gases diferentes. (a) Clasifique los tres componentes en orden de presión parcial creciente. (b) Si la presión total de la mezcla es de 0.90 atm, calcule la presión parcial de cada gas. [Sección 10.6]

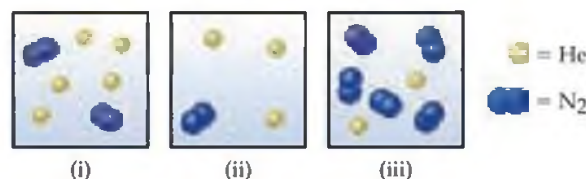


- 10.7** En una sola gráfica, diagrame cualitativamente la distribución de las velocidades moleculares para (a) Kr(g) a -50°C , (b) Kr(g) a 0°C , (c) Ar(g) a 0°C . [Sección 10.7]
- 10.8** Considere la gráfica que aparece a continuación: (a) Si las curvas A y B hacen referencia a dos gases diferentes, He y

O_2 a la misma temperatura, ¿cuál es cuál? Explique su respuesta. (b) Si A y B hacen referencia al mismo gas a dos temperaturas diferentes, ¿cuál representa la temperatura más alta? [Sección 10.7]



- 10.9** Considere las siguientes muestras de gases:



Si las tres muestras se encuentran a la misma temperatura, clasifíquelas de acuerdo con (a) la presión total, (b) la presión parcial del helio, (c) la densidad, (d) la energía cinética promedio de las partículas. [Secciones 10.6 y 10.7]

- 10.10** ¿Cuál de las sustancias que aparecen en la tabla 10.3 esperaría que se desviara en mayor medida de su comportamiento de gas ideal a temperatura baja y presión alta? ¿Cuál se desviaría menos? Explique su respuesta. [Sección 10.9]

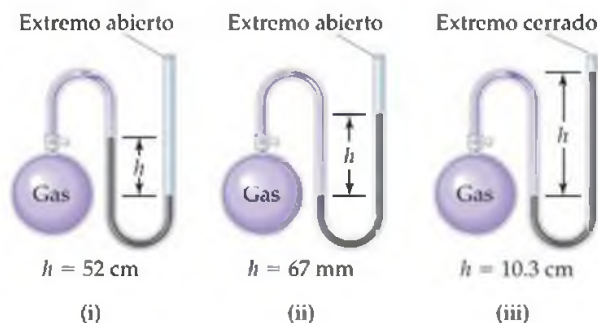
EJERCICIOS

Características de los gases; presión

- 10.11** ¿De qué manera difiere un gas de un líquido respecto a cada una de las siguientes propiedades: (a) densidad, (b) capacidad de comprimirse, (c) facilidad para mezclarse con otras sustancias de la misma fase para formar mezclas homogéneas?
- 10.12** (a) Tanto un líquido como un gas se mueven a recipientes más grandes. ¿Cómo difiere su comportamiento? Explique la diferencia en términos moleculares. (b) Aunque el agua y el tetracloruro de carbono, $\text{CCl}_4(l)$, no se mezclan, sus vapores forman mezclas homogéneas. Explique por qué. (c) Por lo general, la densidad de los gases se informa en unidades de g/L, mientras que en los líquidos se hace mediante g/mL. Explique las bases moleculares para esta diferencia.
- 10.13** Suponga que una mujer que pesa 130 lb y que lleva puestos unos zapatos de tacón alto apoya por un momento todo su peso en un solo tacón. Si el área del tacón es de 0.50 in^2 , calcule la presión que ejerce en la superficie debajo del tacón en kilopascales.
- 10.14** Un conjunto de libreros se encuentra sobre una superficie dura del piso apoyada en cuatro patas, cada pata tiene una dimensión de sección transversal de $3.0 \times 4.1 \text{ cm}$ en contacto con el piso. La masa total de los libreros más los libros colocados en ellos es de 262 kg. Calcule la presión en pascales que ejercen las patas sobre la superficie.
- 10.15** (a) ¿Qué altura en metros debe tener una columna de agua para ejercer una presión igual a la de una columna de 760 mm de mercurio? La densidad del agua es de 1.0 g/mL , mientras que la del mercurio es de 13.6 g/mL . (b) ¿Cuál es la presión en atmósferas en el cuerpo de un buzo si se encuentra a 39 ft debajo de la superficie del agua cuando la presión atmosférica en la superficie es de 0.97 atm ?
- 10.16** El compuesto 1-iodododecano es un líquido no volátil cuya densidad es de 1.20 g/mL . La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL . ¿Cuál es su predicción respecto a la altura de la columna de un barómetro basada en 1-iodododecano, cuando la presión atmosférica es de 752 torr?
- 10.17** Cada una de las siguientes afirmaciones tiene que ver con un barómetro de mercurio como el que aparece en la figura 10.2. Identifique cualquier afirmación incorrecta, y corríjala. (a) El tubo debe tener un área de sección transversal de 1 cm^2 . (b) En el equilibrio, la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio al nivel del mercurio en el exterior iguala a la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa en la atmósfera. (c) La columna de mercurio está detenida por el vacío en la parte superior de la columna.

- 10.18** Suponga que elabora un barómetro de mercurio mediante el uso de un tubo de vidrio de 50 cm de longitud, cerrado por un extremo. ¿Qué esperaría ver si el tubo se llena con mercurio y se invierte en un recipiente con mercurio como en la figura 10.2? Explique su respuesta.
- 10.19** La presión atmosférica normal en la cima del monte Everest (29,028 ft) es de alrededor de 265 torr. Convierta esta presión a (a) atm, (b) mm Hg, (c) pascales, (d) bars.
- 10.20** Realice las siguientes conversiones: (a) 0.850 atm a torr, (b) 785 torr a kilopascales, (c) 655 mm Hg a atmósferas, (d) 1.323×10^5 Pa a atmósferas, (e) 2.50 atm a bars.
- 10.21** En Estados Unidos, por lo general las presiones barométricas se informan en pulgadas de mercurio (in Hg). En un hermoso día de verano en Chicago la presión barométrica es de 30.45 in Hg. (a) Convierta esta presión a torr. (b) Un meteorólogo explica el buen clima haciendo referencia a un "área de alta presión". De acuerdo con su respuesta en el inciso (a), explique por qué este término tiene sentido.
- 10.22** (a) En Titán, la luna más grande de Saturno, la presión atmosférica es de 1.63105 Pa. ¿Cuál es la presión atmosférica de Titán en atm? (b) Sobre la superficie de Venus la presión es de aproximadamente 90 atmósferas de la Tierra, ¿cuál es la presión atmosférica de Venus en kilopascales?

- 10.23** Si la presión atmosférica es de 0.985 atm, ¿cuál es la presión del gas confinado en cada uno de los tres casos representados en la figura?

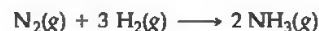


- 10.24** Un manómetro de extremo abierto que contiene mercurio está conectado a un recipiente de gas, como aparece en el Ejercicio resuelto 10.2. ¿Cuál es la presión del gas confinado en torr de cada una de las siguientes situaciones? (a) El mercurio en el brazo unido al gas, es de 15.4 mm más alto que en el extremo abierto hacia la atmósfera; la presión atmosférica es de 0.966 atm. (b) El mercurio en el brazo unido al gas, es de 8.7 mm más bajo que en el brazo abierto hacia la atmósfera; la presión atmosférica es de 0.99 atm.

Leyes de los gases

- 10.25** Asuma que tiene un cilindro que contiene un pistón móvil. ¿Qué sucedería con la presión del gas dentro del cilindro si usted hace lo siguiente? (a) Disminuye el volumen a un cuarto del volumen original mientras mantiene la temperatura constante. (b) Reduce la temperatura en Kelvin a la mitad de su valor original mientras mantiene el volumen constante. (c) Reduce la cantidad de gas a la mitad mientras mantiene el volumen y la temperatura constantes.
- 10.26** Una cantidad fija de gas a 21 °C exhibe una presión de 752 torr y ocupa un volumen de 4.38 L. (a) Utilice la ley de Boyle para calcular el volumen que el gas ocupará si la presión aumenta a 1.88 atm mientras la temperatura se mantiene constante. (b) Utilice la ley de Charles para calcular el volumen de gas que ocupará si la temperatura aumenta a 175 °C mientras la presión se mantiene constante.

- 10.27** (a) ¿Cómo explica la hipótesis de Avogadro la ley de la combinación de volúmenes? (b) Considere un matraz de 1.0 L que contiene gas neón y un matraz de 1.5 L que contiene gas xenón. Ambos gases están a la misma presión y temperatura. De acuerdo con la ley de Avogadro, ¿qué se puede decir respecto a la relación del número de átomos en los dos matraces?
- 10.28** Los gases nitrógeno e hidrógeno reaccionan para formar gas amoníaco de la siguiente manera:



A cierta temperatura y presión, 1.2 L de N_2 reaccionan con 3.6 L de H_2 . Si se consume todo el N_2 y el H_2 , ¿qué volumen de NH_3 a la misma temperatura y presión, se producirá?

La ecuación del gas ideal

- 10.29** (a) Escriba la ecuación del gas ideal, y proporcione las unidades utilizadas para cada término en la ecuación cuando $R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$. (b) ¿Qué es un gas ideal?
- 10.30** (a) ¿Qué condiciones están representadas por la abreviación TPE? (b) ¿Cuál es el volumen molar de un gas ideal a TPE? (c) Con frecuencia se asume que la temperatura ambiente es de 25 °C. Calcule el volumen molar de un gas ideal a 25 °C y a 1 atm de presión.
- 10.31** Suponga que tiene dos matraces de 1 L y que uno contiene un gas cuya masa molar es 30, el otro gas tiene una masa molar de 60, ambos a la misma temperatura. La presión en

el matraz A es X atm, y la masa del gas en el matraz es de 1.2 g. La presión en el matraz B es 0.5X atm, y la masa del gas en ese matraz es de 1.2 g. ¿Cuál matraz contiene el gas con una masa molar de 30, y cuál contiene el gas con una masa molar de 60?

- 10.32** Suponga que se le dan dos matraces a la misma temperatura, uno cuyo volumen es de 2 L y otro cuyo volumen es de 3 L. El matraz de 2 L contiene 4.8 g de gas, y la presión del gas es de X atm. El matraz de 3 L contiene 0.36 g de gas, y la presión del gas es de 0.1X. ¿Los dos gases tienen la misma masa molar? Si no es así, ¿cuál contiene el gas con masa molar mayor?

10.33 Complete la siguiente tabla para un gas ideal:

P	V	n	T
2.00 atm	1.00 L	0.500 mol	? K
0.300 atm	0.250 L	? mol	27 °C
650 torr	? L	0.333 mol	350 K
? atm	585 mL	0.250 mol	295 K

10.34 Calcule cada una de las siguientes cantidades para un gas ideal: (a) el volumen del gas, en litros, si 1.50 moles tiene una presión de 0.985 atm a una temperatura de -6°C ; (b) la temperatura absoluta del gas a la cual 3.33×10^{-3} mol ocupa 325 mL a 750 torr; (c) la presión, en atmósferas, si 0.0467 mol ocupa 413 mL a 138°C ; (d) la cantidad de gas, en moles, si 55.7 L a 54°C tiene una presión de 11.25 kPa.

10.35 Los dirigibles de Goodyear, que con frecuencia vuelan sobre eventos deportivos, contienen aproximadamente 175,000 ft³ (pies cúbicos) de helio. Si el gas está a 23°C y 1.0 atm, ¿cuál es la masa del helio en el dirigible?

10.36 Un anuncio de neón está hecho de un tubo de vidrio cuyo diámetro interior es de 2.5 cm y cuya longitud es de 5.5 m. Si el anuncio contiene neón a una presión de 1.78 torr y a 35°C , ¿cuántos gramos de neón existen en el anuncio? (El volumen de un cilindro es $\pi r^2 h$).

10.37 Calcule el número de moléculas contenidas en un respiro profundo de aire cuyo volumen es de 2.25 L y con una temperatura corporal de 37°C , y una presión de 735 torr.

10.38 Si la presión que ejerce el ozono, O_3 , en la estratosfera es de 3.0×10^{-3} atm y la temperatura es de 250 K, ¿cuántas moléculas de ozono hay en un litro?

10.39 Un tanque de buzo contiene 0.29 kg de O_2 , comprimido en un volumen de 2.3 L. (a) Calcule la presión del gas dentro del tanque a 9°C . (b) ¿Qué volumen ocupará este oxígeno a 26°C y 0.95 atm?

10.40 Un envase de aerosol con un volumen de 250 mL contiene 2.30 g de gas propano (C_3H_8) como un propulsor. (a) Si el envase se encuentra a 23°C , ¿cuál es la presión en éste? (b) ¿Qué volumen ocupará el propano a TPE? (c) el envase dice que la exposición a temperaturas superiores a los 130°F podría ocasionar que el envase estalle. ¿Cuál es la presión en el envase a esta temperatura?

10.41 El cloro se utiliza mucho para purificar el agua de los suministros municipales y para tratar las aguas de las albercas. Suponga que el volumen de una muestra particular de gas Cl_2 es de 8.70 L a 895 torr y a 24°C . (a) ¿Cuántos gramos de Cl_2 hay en la muestra? (b) ¿Qué volumen ocupará el Cl_2 a TPE? (c) ¿A qué temperatura el volumen será de 15.00 L si la presión es de 8.76×10^2 torr? (d) ¿A qué presión el volumen será igual a 6.00 L si la temperatura es de 58°C ?

10.42 Muchos gases se embarcan en recipientes de alta presión. Considere un tanque de acero cuyo volumen es de 65.0 L el cual contiene gas O_2 a una presión de 16,500 kPa a 23°C . (a) ¿Qué masa de O_2 contiene el tanque? (b) ¿Qué volumen ocuparía el gas a TPE? (c) ¿A qué temperatura la presión en el tanque sería de 150.0 atm? (d) ¿Cuál sería la presión del gas, en kPa, si se transfiere a un recipiente a 24°C cuyo volumen es de 55.0 L?

10.43 En un experimento registrado en la literatura científica, a las cucarachas macho se les hizo correr a diferentes velocidades dentro de un molino de rueda miniatura mientras se midió su consumo de oxígeno. En una hora el recorrido promedio de una cucaracha a 0.08 km/h consumió 0.8 mL de O_2 a 1 atm de presión y a 24°C por gramo del peso del insecto. (a) ¿Cuántas moles de O_2 se consumirían en 1 hora por una cucaracha de 5.2 g que se mueve a esta velocidad? (b) A esta misma cucaracha la atrapa un niño y la coloca en una jarra de fruta de 1 ct con una tapa ajustada. Suponiendo el mismo nivel de actividad continua que en la investigación, ¿la cucaracha consumirá más de 20% del O_2 disponible en un periodo de 48 h? (El aire es 21% mol de O_2).

10.44 Después de la gran erupción del monte Santa Elena en 1980, se tomaron muestras de gas del volcán, recolectado de la nube de humo. Las muestras de gas sin filtrar se pasaron sobre una espiral de alambre cubierta de oro para absorber el mercurio (Hg) presente en el gas. Se recuperó el mercurio de la espiral mediante el calentamiento y posteriormente se analizó. En un conjunto particular de experimentos los científicos encontraron un nivel de vapor de mercurio de 1800 ng de Hg por metro cúbico en la nube de humo, a una temperatura del gas a 10°C . Calcule (a) la presión parcial del vapor de Hg en la nube, (b) el número de átomos de Hg por metro cúbico en el gas, (c) la masa total de Hg que emite el volcán por día si el volumen diario de la nube de humo fue de 1600 m³.

Aplicaciones adicionales de la ecuación del gas ideal

10.45 ¿Qué gas es el más denso a 1.00 atm y 298 K? CO_2 , N_2O o Cl_2 . Explique su respuesta.

10.46 Clasifique los siguientes gases del menos denso a 1.00 atm y 298 K al más denso bajo las mismas condiciones: SO_2 , HBr , CO_2 . Explique su respuesta.

10.47 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones explica mejor por qué un globo lleno con gas helio se eleva en el aire?

(a) El helio es un gas monoatómico, mientras que casi todas las moléculas que conforman el aire, tales como el nitrógeno y el oxígeno, son diatómicas.

(b) La velocidad promedio de los átomos de helio es mayor que la velocidad promedio de las moléculas de

aire, y la velocidad promedio de las colisiones con las paredes del globo impulsa al globo hacia arriba.

(c) Debido a que los átomos de helio son de masa más pequeña que la molécula promedio de aire, el gas helio es menos denso que el aire. Por lo tanto, el globo pesa menos que el aire desplazado por su volumen.

(d) Debido a que el helio tiene una masa molar menor que la de una molécula promedio de aire, los átomos del helio tienen un movimiento más rápido. Esto significa que la temperatura del helio es más alta que la temperatura del aire. Los gases calientes tienden a elevarse.

10.48 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones explica mejor por qué el gas nitrógeno a TPE es menos denso que el gas Xe a TPE?

- Debido a que Xe es un gas noble, existe una menor tendencia de los átomos de Xe a repelerse entre sí, de manera que se compactan con mayor densidad en estado gaseoso.
- Los átomos de Xe tienen una masa mayor que las moléculas de N_2 . Debido a que ambos gases a TPE tienen el mismo número de moléculas por unidad de volumen, el gas Xe debe ser más denso.
- Los átomos de Xe son más grandes que las moléculas de N_2 y por lo tanto toman una fracción más grande del espacio ocupado por el gas.
- Debido a que los átomos de Xe tienen mucho más masa que las moléculas de N_2 , se mueven más despacio y por lo tanto ejercen menos fuerza hacia arriba sobre el recipiente del gas, y hace que el gas parezca más denso.

10.49 (a) Calcule la densidad del gas NO_2 a 0.970 atm y 35 °C. (b) Calcule la masa molar de un gas si 2.50 g ocupan 0.875 L a 685 torr y 35 °C.

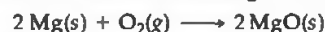
10.50 (a) Calcule la densidad del gas hexafluoruro de azufre a 707 torr y 21 °C. (b) Calcule la masa molar de un vapor que tiene una densidad de 7.135 g/L a 12 °C y 743 torr.

10.51 En la técnica del bulbo de Dumas para determinar la masa molar de un líquido desconocido, se vaporiza una muestra de un líquido que hierve por debajo de los 100 °C mediante un baño de agua hirviendo y se determina la masa de vapor requerida para llenar el bulbo (vea la figura). A partir de los siguientes datos, calcule la masa molar del líquido desconocido: masa del vapor desconocido, 1.012 g; volumen del bulbo, 354 cm^3 ; presión, 742 torr; temperatura, 99 °C.



10.52 Mediante el método del bulbo de Dumas descrito en el ejercicio 10.51 se determinó la masa molar de una sustancia volátil. El vapor de la sustancia desconocida tiene una masa de 0.846 g; el volumen del bulbo era de 354 cm^3 , con presión a 752 torr, y temperatura a 100 °C. Calcule la masa molar del vapor desconocido.

10.53 El magnesio se puede utilizar como “capturador” en recintos evacuados, para reaccionar con las últimas trazas de oxígeno (por lo general el magnesio se calienta haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un alambre o una cinta de metal). Si un recinto de 0.382 L tiene una presión parcial de O_2 de 3.5×10^{-6} torr a 27 °C, ¿qué masa de magnesio reaccionará de acuerdo con la siguiente ecuación?



10.54 El hidruro de calcio, CaH_2 , reacciona con agua para formar gas hidrógeno:



En ocasiones esta reacción se utiliza para inflar balsas salvavidas, globo meteorológicos y materiales parecidos, donde se requiere un mecanismo sencillo y compacto para generar H_2 . ¿Cuántos gramos de CaH_2 son necesarios para generar 53.5 L de gas H_2 si la presión de H_2 es 814 torr a 21 °C?

10.55 La oxidación metabólica de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en nuestros cuerpos produce CO_2 , que es eliminado de nuestros pulmones como un gas:



Calcule el volumen de CO_2 seco producido a la temperatura corporal (37 °C) y 0.970 atm cuando se consumen 24.5 g de glucosa en esta reacción.

10.56 Tanto Jacques Charles como Joseph Louis Guy-Lussac eran ávidos aeronautas. En su primer vuelo en 1783, Jacques Charles utilizó un globo que contenía aproximadamente 31,150 L de H_2 . Generó el H_2 mediante el uso de la reacción entre el hierro y el ácido clorhídrico:



¿Cuántos kilogramos de hierro se necesitan para producir este volumen de H_2 si la temperatura es de 22 °C?

10.57 El gas hidrógeno se produce cuando el zinc reacciona con el ácido sulfúrico:



Si se recolectan 159 mL de H_2 húmedo sobre agua a 24 °C y una presión barométrica de 738 torr, ¿cuántos gramos de Zn se consumen? (La presión del vapor de agua aparece en la tabla del apéndice B).

10.58 El gas acetileno, $C_2H_2(g)$, puede prepararse mediante la reacción del carburo de calcio con agua:

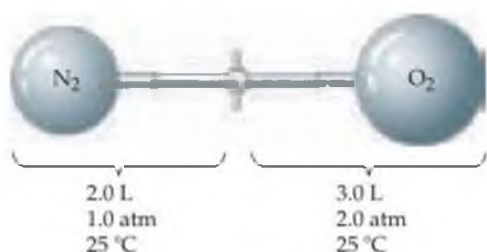


Calcule el volumen de C_2H_2 que se recolecta sobre agua a 23 °C mediante la reacción de 0.752 g de CaC_2 si la presión total del gas es de 745 torr (la presión de vapor de agua aparece en la tabla del apéndice B).

Presiones parciales

10.59 Considere el aparato que se muestra en el dibujo de la siguiente página. (a) Cuando la llave de paso entre los dos recipientes se abre para permitir la mezcla de los gases, ¿cómo cambia el volumen ocupado por el gas N_2 , ¿cuál es

la presión parcial del N_2 después de la mezcla? (b) ¿Cómo cambia el volumen del gas O_2 cuando se mezclan los gases? (c) ¿Cuál es la presión total en el recipiente después de la mezcla de los gases?



- 10.60** Considere la mezcla de dos gases, A y B, confinados en un recipiente cerrado. Cierta cantidad de un tercer gas, C, se agrega al mismo recipiente a la misma temperatura. ¿Cómo afecta la adición del gas C a lo siguiente: (a) la presión parcial del gas A, (b) la presión total en el recipiente, (c) la fracción molar del gas B?
- 10.61** Una mezcla que contiene 0.477 mol de He(g) , 0.280 mol de Ne(g) y 0.110 mol de Ar(g) es confinada en un recipiente de 7.00 L a 25 °C. (a) Calcule la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla. (b) Calcule la presión total de la mezcla.
- 10.62** Un buzo de aguas profundas utiliza un cilindro de gas con un volumen de 10.0 L y un contenido de 51.22 g de O_2 y 32.6 g de He. Calcule la presión parcial de cada gas y la presión total si la temperatura del gas es de 19 °C.
- 10.63** Una pieza de dióxido de carbono sólido con una masa de 5.50 g se coloca en un recipiente de 10.0 L que ya contiene aire a 705 torr y a 24 °C. Después de que se evapora todo el dióxido de carbono, ¿cuál es la presión parcial del dióxido de carbono y la presión total en el recipiente a 24 °C?
- 10.64** Una muestra de 4.00 mL de éter dietílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, densidad = 0.7134 g/mL) se introduce a un recipiente de 5.00 L que ya contiene una mezcla de N_2 y O_2 , cuyas presiones parciales son $P_{\text{N}_2} = 0.751 \text{ atm}$ y $P_{\text{O}_2} = 0.208 \text{ atm}$. La tempe-

ratura se mantiene a 35.0 °C, y el éter dietílico se evapora por completo. (a) Calcule la presión parcial del éter dietílico. (b) Calcule la presión total en el recipiente.

- 10.65** Una mezcla de gases contiene 0.75 mol de N_2 , 0.30 mol de O_2 y 0.15 mol de CO_2 . Si la presión total de la mezcla es de 1.56 atm, ¿cuál es la presión parcial de cada componente?
- 10.66** Una mezcla de gases contiene 10.25 g de N_2 , 1.83 g de H_2 y 7.95 g de NH_3 . Si la presión total de la mezcla es de 1.85 atm, ¿cuál es la presión parcial de cada componente?
- 10.67** A una profundidad de 250 ft, la presión es de 8.38 atm. ¿Cuál debería ser el porcentaje molar de oxígeno en el gas de buceo para que la presión parcial del oxígeno en la mezcla sea igual 0.21 atm, la misma que en el aire a 1 atm?
- 10.68** (a) ¿Cuáles son las fracciones molares de cada componentes en una mezcla de 5.08 g de O_2 , 7.17 g de N_2 y 1.32 g de H_2 ? (b) ¿Cuál es la presión parcial en atm de cada componente de esta mezcla si se mantiene en un recipiente de 12.40 L a 15 °C?
- 10.69** Una cantidad de gas N_2 originalmente contenida en 4.75 atm de presión dentro de un recipiente de 1.00 L a 26 °C se transfiere a un recipiente de 10.0 L a 20 °C. Una cantidad de gas O_2 originalmente a 5.25 atm y 26 °C en un recipiente de 5.00 L se transfiere a este mismo recipiente. ¿Cuál es la presión total en el nuevo recipiente?
- 10.70** Una muestra de 3.00 g de $\text{SO}_2(\text{g})$ originalmente en un recipiente de 5.00 L a 21 °C se transfiere a un recipiente de 10.0 L a 26 °C. Una muestra de 2.35 g $\text{N}_2(\text{g})$ originalmente en un recipiente de 2.50 L a 20 °C se transfiere al mismo recipiente de 10.0 L. (a) ¿Cuál es la presión parcial del $\text{SO}_2(\text{g})$ en el recipiente más grande? (b) ¿Cuál es la presión parcial del $\text{N}_2(\text{g})$ en el recipiente? (c) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?

Teoría cinética-molecular; ley de Graham

- 10.71** ¿Qué cambio o cambios en el estado de un gas dan lugar a cada uno de los efectos siguientes? (a) Aumenta el número de impactos por unidad de tiempo en un recipiente dado. (b) Disminuye la energía promedio de impacto de las moléculas con la pared del recipiente. (c) Aumenta la distancia promedio entre las moléculas del gas. (d) Aumenta la velocidad promedio de las moléculas en la mezcla de gases.
- 10.72** Indique cuál de las siguientes afirmaciones relacionadas con la teoría cinética-molecular de los gases es correcta. Para aquellas que sean falsas, escriba la versión correcta de la afirmación. (a) La energía cinética promedio de una colección de moléculas de gas a una temperatura dada es proporcional a $m^{1/2}$. (b) Se asume que las moléculas de gas no ejercen fuerza alguna entre sí. (c) Todas las moléculas de un gas a una temperatura dada tienen la misma energía cinética. (d) El volumen de las moléculas de un gas es insignificante en comparación con el volumen total en el cual está contenido el gas.
- 10.73** ¿Qué propiedad o propiedades de los gases puede mencionar para apoyar la suposición de que casi todo el volumen de un gas es espacio vacío?
- 10.74** Newton tenía una teoría incorrecta respecto a los gases, en la cual asumió que todas las moléculas de gas se repelen entre sí y entre las paredes de su recipiente. De esta manera, las moléculas de un gas se distribuyen de manera estática y uniforme, tratando de alejarse lo más posible una de la otra y de las paredes del recipiente. Esta repulsión produce un aumento de la presión. Explique por qué la ley de Charles está a favor de la teoría cinética-molecular y en contra del modelo de Newton.
- 10.75** La temperatura de un recipiente de 5.00 L de gas N_2 se incrementa de 20 a 250 °C. Si el volumen se mantiene constante, prediga de manera cualitativa cómo afecta este cambio lo siguiente: (a) la energía cinética promedio de las moléculas; (b) la velocidad promedio de las moléculas; (c) la fuerza del impacto de una molécula promedio con las paredes del recipiente; (d) el número total de colisiones por segundo de las moléculas con las paredes.
- 10.76** Suponga que tiene dos matraces de 1 L, uno que contiene N_2 a TPE, el otro contiene CH_4 a TPE. ¿Cómo se comparan estos sistemas con respecto a (a) número de moléculas, (b) densidad, (c) energía cinética promedio de las moléculas, (d) velocidad de efusión a través de un agujero diminuto?

- 10.77** (a) Coloque los siguientes gases en orden de velocidad molecular promedio creciente a 25 °C: Ne, HBr, SO₂, NF₃, CO. (b) Calcule la velocidad rms de las moléculas de NF₃ a 25 °C.
- 10.78** (a) Coloque los siguientes gases en orden de velocidad molecular promedio creciente a 300 K: CO, SF₆, H₂S, Cl₂, HBr. (b) Calcule y compare las velocidades rms de las moléculas de CO y de Cl₂ a 300 K.
- 10.79** El hidrógeno tiene dos isótopos presentes en la naturaleza. ¹H y ²H. El cloro también tiene dos isótopos presentes en la naturaleza, ³⁵Cl y ³⁷Cl. De esta manera, el cloruro de hidrógeno gaseoso consta de cuatro tipos distintos de moléculas: ¹H³⁵Cl, ¹H³⁷Cl, ²H³⁵Cl y ²H³⁷Cl. Coloque las cuatro moléculas en orden de velocidad de efusión creciente.
- 10.80** Como explicamos en el recuadro “La química en acción” en la sección 10.8, es posible producir uranio enriquecido mediante la difusión de UF₆ gaseoso. Suponga que se desarrolló un proceso para permitir la difusión de los átomos de uranio gaseosos, U(g). Calcule la relación de las velocidades

de difusión para el ²³⁵U y el ²³⁸U, y compárela con la relación para el UF₆ dado en el recuadro.

- 10.81** El sulfuro de arsénico(III) se sublima con facilidad, incluso por debajo de su punto de fusión de 320 °C. Se ha encontrado que las moléculas de la fase de vapor hacen efusión a través de un agujero diminuto a 0.28 veces la velocidad de efusión de los átomos de Ar bajo las mismas condiciones de temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del sulfuro de arsénico(III) en la fase gaseosa?
- 10.82** Se permitió que un gas de masa molecular desconocida hiciera efusión a través de una abertura pequeña bajo condiciones de presión constante. Esto requirió 105 s para la efusión de 1.0 L de gas. Bajo condiciones experimentales idénticas fueron necesarios 31 s para la efusión de 1.0 L de gas O₂. Calcule la masa molar del gas desconocido. (Recuerde que mientras más rápida sea la velocidad de efusión, más corto es el tiempo requerido para la efusión de 1.0 L; es decir, la velocidad y el tiempo son inversamente proporcionales).

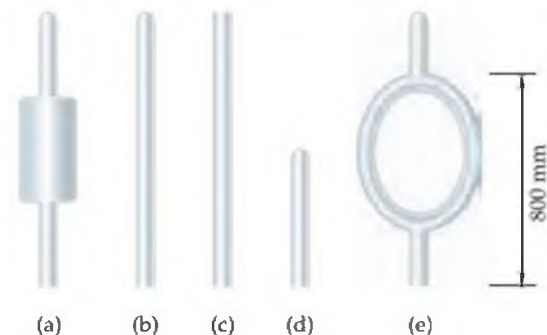
Comportamiento no ideal de los gases

- 10.83** (a) Escriba dos condiciones experimentales bajo las cuales los gases se desvían de su comportamiento ideal. (b) Escriba dos razones por las cuáles los gases se desvían de su comportamiento ideal. (c) ¿Explique por qué la función PV/RT se puede utilizar para mostrar cómo se comportan los gases de una manera no ideal.
- 10.84** La temperatura de la superficie del planeta Júpiter es de 140 K y tiene una masa 318 veces la de la Tierra. La temperatura de la superficie del planeta Mercurio está entre 600 y 700 K y una masa 0.05 veces la de la Tierra. ¿En qué planeta es más probable que la atmósfera cumpla a la ley del gas ideal? Explique su respuesta.
- 10.85** Basado en sus constantes de van der Waals respectivas (Tabla 10.3), ¿es de esperarse que el Ar o el CO₂ se comporte casi como un gas ideal a presiones elevadas? Explique su respuesta.
- 10.86** Explique brevemente el significado de las constantes a y b en la ecuación de van der Waals.

- 10.87** En el Ejercicio resuelto 10.16, encontramos que un mol de Cl₂ confinado en 22.41 L a 0 °C se desvía ligeramente del comportamiento ideal. Calcule la presión que ejerce 1.00 mol de Cl₂ confinado a un volumen más pequeño, 5.00 L, a 25 °C. (a) Utilice primero la ecuación del gas ideal y luego (b) utilice la ecuación de van der Waals para su cálculo (los valores para las constantes de van der Waals aparecen en la tabla 10.3). (c) ¿Por qué la diferencia entre el resultado de un gas ideal y aquél calculado mediante el uso de la ecuación de van der Waals es más grande cuando el gas está confinado a 5.00 L comparado con los 22.4 L?
- 10.88** Calcule la presión que el CCl₄ ejercerá a 40 °C si 1.00 mol ocupa 28.0 L, asumiendo que: (a) CCl₄ cumple a la ecuación del gas ideal. (b) CCl₄ cumple a la ecuación de van der Waals (los valores para las constantes de van der Waals aparecen en la tabla 10.3). (c) ¿Cuál esperaría que se desvíe más de su comportamiento ideal bajo estas condiciones, el Cl₂ o el CCl₄? Explique su respuesta.

EJERCICIOS ADICIONALES

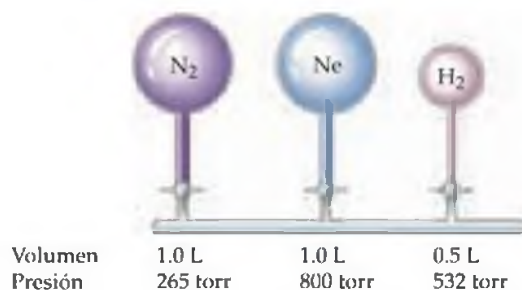
- 10.89** Suponga que el mercurio utilizado para fabricar un barómetro tiene unas cuantas gotitas de agua atrapadas dentro y que ascienden hacia la parte superior del mercurio en el tubo. ¿Mostrará el barómetro la presión atmosférica correcta? Explique su respuesta.
- 10.90** Suponga que cuando Torricelli tuvo la gran idea de construir un manómetro de mercurio, acudió al laboratorio y encontró los siguientes materiales de vidrio:



¿Cuál de estos materiales es el adecuado para la construcción del primer manómetro? Explique por qué los demás no hubieran funcionado.

- 10.91** Una burbuja de gas con un volumen de 1.0 mm³ se origina en el fondo de un lago en donde la presión es de 3.0 atm. Calcule su volumen cuando la burbuja alcanza la superficie del lago en donde la presión es de 695 torr, asumiendo que la temperatura no cambia.
- 10.92** Un tanque de 15.0 L se llena con gas helio a una presión de 1.00×10^2 . ¿Cuántos globos (cada uno con 2.00 L) se pueden inflar a una presión de 1.00 atm, asumiendo que la temperatura permanece constante y que el tanque no se puede vaciar por debajo de 1.00 atm?
- 10.93** Para disminuir al mínimo la velocidad de evaporación del filamento de tungsteno, 1.4×10^{-5} mol de argón se coloca en un bombilla de 600 cm³. ¿Cuál es la presión del argón en la bombilla a 23 °C?

- 10.94** El dióxido de carbono, que es reconocido como el compuesto químico que contribuye en mayor medida al calentamiento global como un “gas invernadero”, se forma cuando los combustibles fósiles hacen combustión, como en las plantas de energía eléctrica alimentadas con carbón, petróleo o gas natural. Una forma potencial de reducir la cantidad de CO_2 que se agrega a la atmósfera es almacenarla como un gas comprimido dentro de formaciones subterráneas. Considere una planta de energía de 1000 megawatts alimentada por carbón que produce aproximadamente 6×10^6 toneladas de CO_2 por año. (a) Asumiendo un comportamiento del gas ideal, 1.00 atm, y 27°C , calcule el volumen de CO_2 producido por esta planta de energía. (b) Si el CO_2 se almacena de forma subterránea como un líquido a 10°C y 120 atm y una densidad de 1.2 g/cm^3 , ¿qué volumen de gas posee? (c) ¿Si se almacena de forma subterránea como un gas a 36°C y 90 atm, ¿qué volumen ocupa?
- 10.95** El propano, C_3H_8 , se licua bajo condiciones modestas de presión, lo que permite que se almacene una gran cantidad dentro de un recipiente. (a) Calcule el número de moles del gas propano en un recipiente de 110 L a 3.00 atm y a 27°C . (b) Calcule el número de moles de propano líquido que se pueden almacenar en el mismo volumen si la densidad del líquido es de 0.590 g/mL . (c) Calcule la relación del número de moles de líquido respecto a los moles de gas. Comente la relación según la teoría cinética molecular de los gases.
- 10.96** El carbonilo de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, es una de las sustancias más tóxicas conocidas. En la actualidad, la concentración máxima permitida en el aire de un laboratorio durante un día de trabajo de 8 horas es de 1 parte en 10^9 partes por volumen, lo que significa que existe una mol de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ por cada 10^9 moles de gas. Asuma 24°C y 1.00 atm de presión. ¿Qué masa de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ está permitida en un laboratorio de 54 m^2 de área, con una altura al techo de 3.1 m ?
- 10.97** Un matraz grande se vacía y se pesa, y después se vuelve a pesar lleno con gas argón. Al volverse a pesar, resulta que el matraz ganó 3.224 g . Se vacía de nuevo y se vuelve a llenar con un gas de masa molar desconocida. Al volverse a pesar, resulta que el matraz gana 8.102 g . (a) De acuerdo con la masa molar del argón, estime la masa molar del gas desconocido. (b) ¿Qué suposiciones hizo para llegar a su respuesta?
- 10.98** Considere el arreglo de los bulbos que aparece a continuación en el dibujo. Cada uno de ellos contiene un gas a la presión que aparece mostrada. ¿Cuál es la presión del sistema al abrirse las llaves de paso, asumiendo que la temperatura permanece constante? (Podemos ignorar el volumen del tubo capilar que conecta a los bulbos).



- 10.99** Asuma que un solo cilindro de un motor de automóvil tiene un volumen de 524 cm^3 . (a) Si el cilindro está lleno de aire a 74°C y 0.980 atm, ¿cuántos moles de O_2 están presentes? (La fracción molar de O_2 en aire seco es de 0.2095).

(b) ¿Cuántos gramos de C_8H_{18} pueden hacer combustión mediante esta cantidad de O_2 , asumiendo una combustión completa con la formación de CO_2 y H_2O ?

- 10.100** Asuma que una respiración de aire exhalado consta de 74.8% N_2 , 15.3% O_2 , 3.7% CO_2 y 6.2% vapor de agua. (a) Si la presión total de los gases es de 0.980 atm, calcule la presión parcial de cada componente de la mezcla. (b) Si el volumen del gas exhalado es de 455 mL y su temperatura es de 37°C , calcule el número de moles de CO_2 exhalado. (c) ¿Cuántos gramos de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) se requieren para metabolizarse y producir esta cantidad de CO_2 ? (La reacción química es la misma para la combustión de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; vea la sección 3.2).
- 10.101** Una muestra de 1.42 g de helio y una cantidad de no pesada de O_2 se mezclan en un matraz a temperatura ambiente. La presión parcial del helio en el matraz es de 42.5 torr, y la presión parcial del oxígeno es de 158 torr. ¿Cuál es la masa del oxígeno en el recipiente?
- 10.102** Una mezcla gaseosa de O_2 y de Kr tiene una densidad de 1.104 g/L a 435 torr y 300 K. ¿Cuál es el porcentaje molar de O_2 en la mezcla?
- 10.103** La densidad de un gas de masa molar desconocida se mide en función de su presión a 0°C , como en la tabla que aparece a continuación. (a) Determine una masa molar precisa para el gas. *Sugerencia:* grafique d/P en función de P . (b) ¿Por qué d/P no es una constante como función de la presión?

Presión (atm)	1.00	0.666	0.500	0.333	0.250
Densidad (g/L)	2.3074	1.5263	1.1401	0.7571	0.5660

- 10.104** Un vaso de precipitado provisto con una llave de paso tiene una masa de 337.428 g al evacuarse. Al llenarse con Ar, tiene una masa de 339.854 g . Al evacuarse y rellenarse con una mezcla de Ne y Ar, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, pesa 339.076 g . ¿Cuál es el porcentaje molar del Ne en la mezcla de gases?
- 10.105** Si tiene una muestra de gas a -33°C . Si desea incrementar la velocidad rms un 10.0%. ¿A qué temperatura se debe calentar el gas?
- 10.106** Considere los siguientes gases, todos a TPE: Ne, SF_6 , N_2 , CH_4 . (a) ¿Cuál gas tiene más probabilidad de desviarse de la suposición 3 de la teoría cinética molecular (Sección 10.7)? (b) ¿Cuál tiene un comportamiento más cercano al de un gas ideal? (c) ¿Cuál de ellos tiene la raíz de la velocidad molecular cuadrática media más alta? (d) ¿Cuál de ellos tiene el volumen molecular total más alto en relación con el espacio ocupado por el gas? (e) ¿Cuál tiene la energía cinética molecular promedio más alta? (f) ¿Cuál de ellos hará efusión más rápido que el N_2 ?
- 10.107** ¿El efecto de la atracción intermolecular en las propiedades de un gas es más o menos significativo si (a) el gas se comprime a un menor volumen a temperatura constante, (b) la temperatura del gas se incrementa a volumen constante?

- 10.108** Para casi todos los gases reales, la cantidad PV/RT disminuye por debajo de 1 (lo cual caracteriza a un gas ideal), al aumentar la presión en el gas. Sin embargo, a presiones muy altas, PV/RT aumenta y alcanza valores mayores a 1.

(a) Explique la caída inicial en el valor de PV/RT debajo de 1 y el hecho de que logra valores mayores a 1 para presiones muy altas. (b) Los efectos que acabamos de detectar son más pequeños para los gases a temperaturas muy altas. ¿Por qué sucede esto?

- 10.109** ¿Cuál de los gases nobles además del radón esperaría que se desvíe con más facilidad de su comportamiento ideal? Utilice los datos de densidad en la tabla 7.8 para mostrar la evidencia que sustente su respuesta.
- 10.110** Resulta que la constante b de van der Waals es igual a cuatro veces el volumen total realmente ocupado en realidad por las moléculas de un mol de gas. Tomando esto en cuenta, calcule la fracción del volumen de un recipiente que en

realidad ocupan los átomos de Ar (a) a TPE, (b) a 100 atm de presión y 0 °C. (Por cuestiones de sencillez asuma que la ecuación del gas ideal aún funciona).

- [10.111]** Para la fabricación del amoníaco se utilizan grandes cantidades de gas nitrógeno, principalmente para su uso en fertilizantes. Suponga que se almacenan 120.00 kg de $N_2(g)$ en un cilindro metálico de 1100.0 L a 280 °C. (a) Calcule la presión del gas, asumiendo un comportamiento de gas ideal. (b) Mediante el uso de los datos en la tabla 10.3, calcule la presión del gas de acuerdo con la ecuación de van der Waals. (c) Bajo las condiciones de este problema, ¿cuál corrección domina, la del volumen finito de las moléculas de gas o la de las interacciones de atracción?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

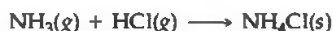
- 10.112** El ciclopropano, un gas utilizado con oxígeno como un anestésico general, está compuesto por 85.7% de C y 14.3% de H en masa. (a) Si 1.56 g de ciclopropano tienen un volumen de 1.00 L a 0.984 atm y 50.0 °C, ¿cuál es la fórmula molecular del ciclopropano? (b) De acuerdo a su fórmula molecular, ¿es de esperar que el ciclopropano se desvíe más o menos que el Ar a partir del comportamiento como gas ideal a presiones relativamente altas y a temperatura ambiente? Explique su respuesta.

- 10.113** Considere la reacción de combustión entre 25.0 mL de metanol líquido (densidad = 0.850 g/mL) y 12.5 L de gas oxígeno medido a TPE. Los productos de la reacción son $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. Calcule el número de moles de H_2O formados si la reacción se completa.

- 10.114** Un herbicida contiene solamente C, H, N y Cl. La combustión completa de una muestra de 100.0 mg del herbicida con oxígeno en exceso produce 83.16 mL de CO_2 y 73.30 mL de vapor de H_2O a TPE. Un análisis por separado muestra que la muestra contiene además 16.44 mg de Cl. (a) Determine la composición porcentual de la sustancia. (b) Calcule la fórmula empírica.

- [10.115]** Una muestra de 4.00 g de una mezcla de CaO y BaO se coloca en un recipiente de 1.00 L que contiene gas CO_2 a una presión de 730 torr y una temperatura de 25 °C. El CO_2 reacciona con CaO y BaO, y forma $CaCO_3$ y $BaCO_3$. Al completarse la reacción, la presión del CO_2 restante es de 150 torr. (a) Calcule el número de moles de CO_2 que reaccionaron. (b) Calcule el porcentaje en masa de CaO en la mezcla.

- [10.116]** El amoníaco, $NH_3(g)$, y el cloruro de hidrógeno, $HCl(g)$, reaccionan para formar cloruro de amonio sólido, $NH_4Cl(s)$:



Dos matraces de 2.00 L a 25 °C están conectados mediante una llave de paso, como aparece en la figura. Un matraz contiene 5.00 g de $NH_3(g)$ y el otro contiene 5.00 g de $HCl(g)$. Cuando se abre la llave de paso, los gases reaccionan hasta que uno se consume por completo. (a) ¿Qué gas

permanecerá en el sistema una vez que la reacción haya terminado? (b) ¿Cuál será la presión final del sistema una vez que la reacción haya terminado? (Ignore el volumen del cloruro de amonio formado)



- 10.117** El recuadro “La química en acción” acerca de las tuberías de la sección 10.5 menciona que el suministro total del gas natural (metano, CH_4) hacia las distintas regiones en Estados Unidos está en el orden de 2.7×10^{12} L por día, medido a TPE. Calcule el cambio total de entalpía para la combustión de esta cantidad de metano. (Nota: en realidad menos de esta cantidad de metano hace combustión diariamente. Parte de este gas distribuido pasa a través de otras regiones).

- [10.118]** Se forma un gas cuando se calienta cuidadosamente azufre elemental con AgF. El producto inicial hierve a 15 °C. Los experimentos con varias muestras proporcionaron una densidad del gas de 0.803 ± 0.010 g/L para el gas a 150 mm de presión y 32 °C. Cuando el gas reacciona con agua, todo el flúor se convierte en HF acuoso. Otros productos son el azufre elemental, S_8 , y otros compuestos que contienen azufre. Una muestra de 480 mL del gas seco a 126 mm de presión y 28 °C, cuando reacciona con 80 mL de agua, produce una disolución de HF 0.081 M. El producto gaseoso inicial experimenta una transformación en cierto tiempo a un segundo compuesto con la misma fórmula empírica y molecular, la cual hierve a -10 °C. (a) Determine las fórmulas moleculares y empíricas del primer compuesto formado. (b) Represente al menos dos estructuras de Lewis razonables que representan el compuesto inicial y en el que se transforma con el tiempo. (c) Describa las geometrías probables para estos compuestos, y estime la distancias del enlace sencillo, dado que la distancia del enlace S—S en S_8 es de 2.04 Å y la distancia F—F en F_2 es de 1.43 Å.

- 10.119** El dióxido de cloro (ClO_2) gaseoso se utiliza como un agente blanqueador comercial. Blanquea los materiales mediante su oxidación. En el transcurso de estas reacciones, el ClO_2 se reduce a sí mismo. (a) ¿Cuál es la estructura de Lewis para el ClO_2 ? (b) ¿Por qué cree que el ClO_2 se reduce con tanta facilidad? (c) Cuando una molécula de ClO_2 gana un electrón, se forma el ion clorito, ClO_2^- . Represente la estructura de Lewis para el ClO_2^- . (d) Prediga el ángulo de enlace $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ en el ion ClO_2^- . (e) Un método para preparar ClO_2 es mediante la reacción del cloro y el clorito de sodio:

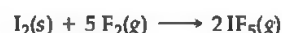


Si se permite la reacción de 10.0 g de NaClO_2 para que reaccione con 2.00 L de gas cloro a una presión de 1.50 atm a 21 °C, ¿cuántos gramos se pueden preparar de ClO_2 ?

- 10.120** El gas natural es muy abundante en muchos pozos de petróleo del Medio Oriente. Sin embargo, el costo de transportar el gas hacia los mercados en otras partes del mundo es muy elevado debido a que es necesario licuar el gas, el cual es principalmente metano y por lo tanto tiene un punto de ebullición de -164 °C a presión atmosférica. Una estrategia posible es oxidar el metano en metanol, CH_3OH , el cual tiene un punto de ebullición de 65 °C y por lo tanto se puede transportar con más facilidad. Suponga que se oxidan a metanol 10.7×10^9 ft³ de metano a presión atmosférica y 25 °C. (a) ¿Qué volumen de metanol se forma si la densidad del CH_3OH es de 0.791 g/mL? (b) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las oxidaciones del metano y del metanol a $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Calcule el cambio total de entalpía para la combustión completa de 10.7×10^9

ft³ de metano descrita anteriormente y para la combustión completa de la cantidad equivalente de metanol, calculada en el inciso (a). (c) Al licuarse el metano, tiene una densidad de 0.466 g/mL; la densidad del metanol a 25 °C es de 0.791 g/mL. Compare el cambio de entalpía respecto a la combustión de una unidad de volumen de metano líquido y metanol líquido. Desde el punto de vista de la producción de energía, ¿qué sustancia tiene la entalpía más grande de combustión por unidad de volumen?

- [10.121]** El pentafluoruro de yodo gaseoso, IF_5 , se puede preparar mediante la reacción de yodo sólido y flúor gas:

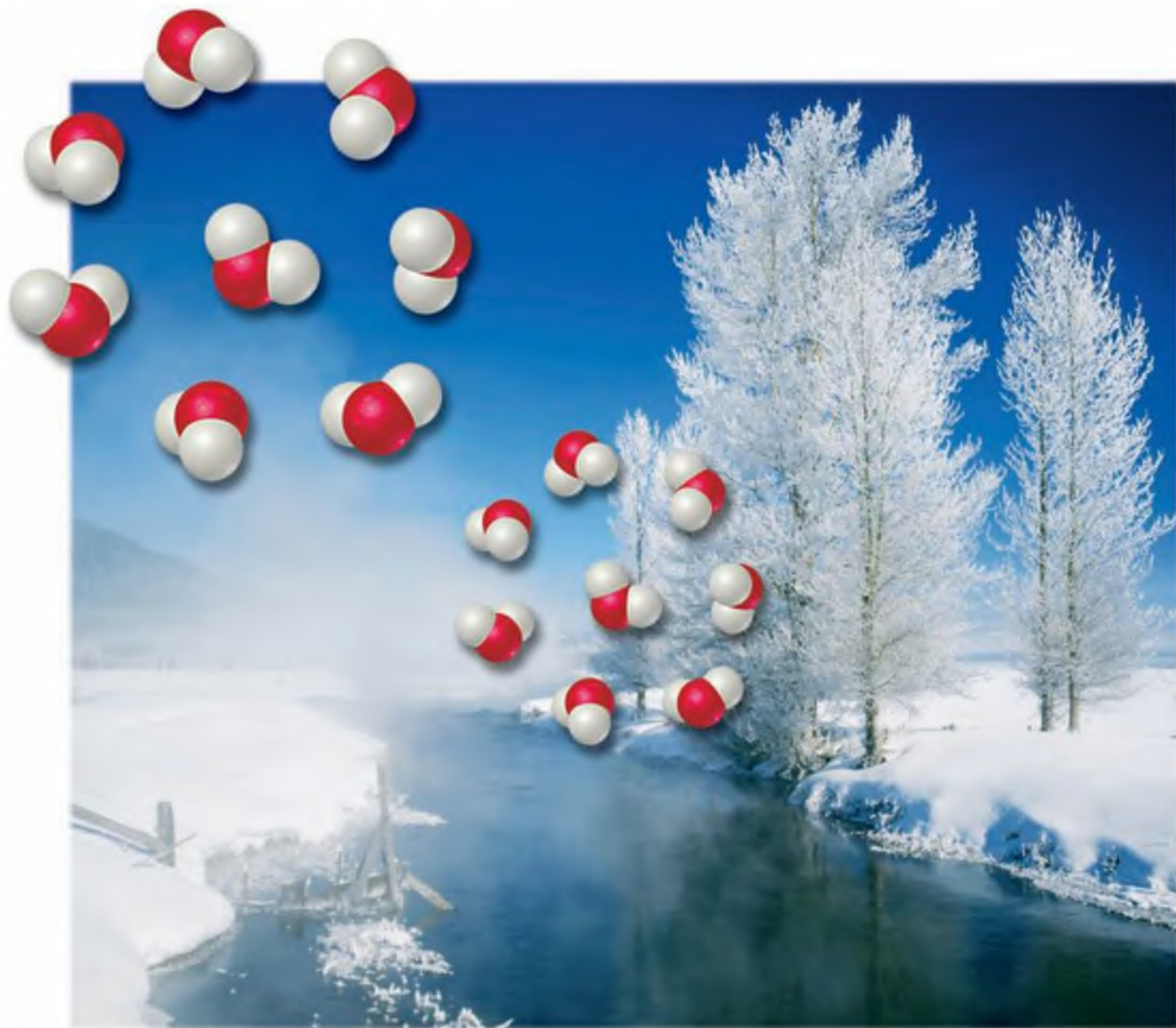


A un matraz de 5.00 L que contiene 10.0 g de I_2 se le añaden 10.0 g de F_2 , y la reacción procede hasta que uno de los reactivos se consume por completo. Una vez que la reacción se completa, la temperatura en el matraz es de 125 °C. (a) ¿Cuál es la presión parcial del IF_5 en el matraz? (b) ¿Cuál es la fracción molar del IF_5 en el matraz?

- [10.122]** Una muestra de 6.53 g de una mezcla de carbonato de magnesio y de carbonato de calcio se trata con ácido clorhídrico en exceso. La reacción que resulta produce 1.72 L de dióxido de carbono gaseoso a 28 °C y 743 torr de presión. (a) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones que se efectúan entre el ácido clorhídrico y cada componente de la mezcla. (b) Calcule el número total de moles de dióxido de carbono que se forma a partir de estas reacciones. (c) Asumiendo que las reacciones son completas, calcule el porcentaje en masa de carbonato de magnesio en la mezcla.

CAPÍTULO 11

FUERZAS INTERMOLECULARES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS



LOS MANANTIALES DE AGUAS TERMALES SON AL MENOS 5 a 10 °C más calientes que la temperatura media anual del aire del lugar en donde se encuentran. En Estados Unidos hay más de 1000 manantiales de aguas termales, la mayoría en el oeste. Algunos de estos manantiales son concurridos para tomar baños, mientras que otros son demasiado calientes para que las personas entren en ellos con seguridad.

11.1 Comparación molecular de los gases, líquidos y sólidos

Comenzamos con una breve comparación de los sólidos, líquidos y gases desde una perspectiva molecular. Esta comparación revela las funciones importantes que desempeñan la temperatura y las *fuerzas intermoleculares* cuando se determinan los estados físicos de una sustancia.

11.2 Fuerzas intermoleculares

Después analizaremos los principales tipos de fuerzas intermoleculares que se presentan dentro y entre las sustancias: *fuerzas ion-dipolo*, *fuerzas dipolo-dipolo*, *fuerzas de dispersión de London* y *enlaces por puente de hidrógeno*.

11.3 Algunas propiedades de los líquidos

Aprenderemos que la naturaleza y la intensidad de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas son en gran medida responsables de muchas de las propiedades de los líquidos, incluyendo su *viscosidad*, la cual es una medida de la resistencia del líquido a fluir, y la *tensión superficial*, que es una medida de la resistencia del líquido a aumentar su área superficial.

11.4 Cambios de fase

Analizaremos los *cambios de fase*, es decir, las transiciones de la materia entre los estados gaseoso, líquido y sólido, así como sus energías asociadas.

11.5 Presión de vapor

Analizaremos el *equilibrio dinámico* que existe entre un líquido y su estado gaseoso, y presentaremos el concepto de *presión de vapor*. Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión que actúa sobre la superficie del líquido.

11.6 Diagramas de fases

Veremos que en un *diagrama de fases* los equilibrios entre las fases gaseosa, líquida y sólida se representan de manera gráfica.

11.7 Estructuras de los sólidos

Después veremos que los arreglos ordenados de las moléculas o iones en tres dimensiones caracterizan a los *sólidos cristalinos*. También analizaremos cómo representar la estructura de los sólidos cristalinos en términos de sus *celdas unitarias*, y cómo las moléculas y los iones sencillos pueden acomodarse más eficientemente en tres dimensiones.

11.8 Enlaces en los sólidos

Veremos que los sólidos pueden caracterizarse y clasificarse de acuerdo con las fuerzas de atracción entre sus átomos, moléculas o iones componentes. Analizaremos cuatro de estos tipos: *sólidos moleculares*, *sólidos de redes covalentes*, *sólidos iónicos* y *sólidos metálicos*.

SENTARSE EN UN MANANTIAL DE AGUAS TERMALES EN UN DÍA NEVADO

no es algo que muchos de nosotros hayamos experimentado. Sin embargo, si estuviéramos en el manantial de aguas termales de la fotografía que inicia el capítulo, estaríamos rodeados al mismo tiempo por las tres fases del agua: gaseosa, líquida

y sólida. El vapor de agua, o humedad del aire, el agua del manantial y la nieve que lo rodea son formas de la misma sustancia, H_2O . Todas tienen las mismas propiedades químicas. Sin embargo, sus propiedades físicas difieren mucho, ya que las propiedades físicas de una sustancia dependen de su estado físico. En el capítulo 10 explicamos con cierto detalle el estado gaseoso. En este capítulo nos enfocamos en las propiedades físicas de los líquidos y los sólidos, y en los cambios de fase que ocurren entre los tres estados de la materia.

Muchas de las sustancias que consideraremos en este capítulo son moleculares. De hecho, casi todas las sustancias que son líquidas a temperatura ambiente son sustancias moleculares. Las fuerzas intramoleculares *dentro* de las moléculas que dan lugar a los enlaces covalentes influyen en la forma molecular, las energías de enlace y en muchos aspectos del comportamiento químico. Sin embargo, las propiedades físicas de los líquidos y los sólidos moleculares se deben en gran medida a las *fuerzas intermoleculares*, las fuerzas que existen *entre* las moléculas. En la sección 10.9 aprendimos que las atracciones entre las moléculas de un gas dan lugar a desviaciones del comportamiento ideal. Pero, ¿cómo surgen estas atracciones intermoleculares? Al comprender la naturaleza y la intensidad de las fuerzas intermoleculares, podemos comenzar a relacionar la composición y estructura de las moléculas con sus propiedades físicas.

TABLA 11.1 ■ Algunas propiedades características de los estados de la materia

Gas	Adopta tanto el volumen como la forma del recipiente que lo contiene Es compresible Fluye con facilidad La difusión dentro de un gas ocurre con rapidez
Líquido	Adopta la forma de la parte del recipiente que ocupa No se expande para llenar el recipiente Es prácticamente incompresible Fluye con facilidad La difusión dentro de un líquido ocurre con lentitud
Sólido	Mantiene su propia forma y volumen Es prácticamente incompresible No fluye La difusión dentro de un sólido ocurre con extrema lentitud

11.1 COMPARACIÓN MOLECULAR DE LOS GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Algunas de las propiedades características de los gases, líquidos y sólidos, aparecen en la tabla 11.1 ▲. Podemos comprender estas propiedades en términos de la energía de movimiento (energía cinética) de las partículas (átomos, moléculas, o iones) de cada estado, comparada con la energía de las interacciones intermoleculares entre esas partículas. Como vimos en el capítulo 10, en la teoría cinética-molecular de los gases, la energía cinética promedio, la cual se relaciona con la velocidad promedio de las partículas, es proporcional a la temperatura absoluta.

Los gases consisten en una colección de partículas muy separadas en movimiento caótico y constante. La energía promedio de las atracciones entre las partículas es mucho menor que su energía cinética promedio. La ausencia de fuerzas de atracción intensas entre las partículas permite que un gas se expanda para llenar el recipiente que lo contiene.

En el caso de los líquidos las fuerzas de atracción intermoleculares son más intensas que en los gases, y son lo suficientemente intensas para mantener a las partículas muy juntas. Así, los líquidos son mucho más densos y mucho menos compresibles que los gases. A diferencia de los gases, los líquidos tienen un volumen definido, independientemente del tamaño y forma del recipiente que los contiene. Sin embargo, las fuerzas de atracción en los líquidos no son lo suficientemente intensas para evitar que las partículas se muevan unas respecto a otras. Por lo tanto, cualquier líquido puede ser vertido, y adopta la forma de cualquier parte del recipiente que ocupa.

En los sólidos, las fuerzas de atracción intermoleculares son lo suficientemente fuertes para mantener a las partículas muy juntas, y para prácticamente fijarlas en su lugar. Los sólidos, al igual que los líquidos, no son muy compresibles, debido a que las partículas tienen poco espacio libre entre ellas. Como las partículas de un sólido o líquido están bastante juntas, comparadas con las de un gas, con frecuencia nos referimos a los sólidos y líquidos como *fases condensadas*. En general las partículas de un sólido ocupan posiciones en un patrón tridimensional muy regular. Se dice que los sólidos que poseen estructuras tridimensionales muy ordenadas son *cristalinos*. Debido a que las partículas de un sólido no están libres para experimentar movimientos de largo alcance, los sólidos son rígidos. Sin embargo, recuerde que las unidades que forman el sólido, ya sean iones o moléculas, poseen energía térmica y vibran en su lugar. Este movimiento vibratorio aumenta en amplitud cuando se calienta un sólido. De hecho, la energía puede aumentar al punto en que el sólido se funde o se sublima.

La figura 11.1 ► compara los tres estados de la materia. Las partículas que componen la sustancia pueden ser átomos individuales, como el Ar; moléculas, como el H_2O ; o iones, como el NaCl. *El estado de una sustancia depende en gran medida del equilibrio entre las energías cinéticas de las partículas y las energías de atracción entre las partículas.* Las energías cinéticas, las cuales dependen de la temperatura, tienden a mantener a las partículas separadas y en movimiento. Las atracciones entre las partículas tienden a mantenerlas juntas. Las sustancias que son gaseosas a tempe-



Gas
Desorden total; mucho espacio vacío; las partículas tienen libertad total de movimiento; partículas muy separadas

Líquido
Desorden; las partículas o grupos de partículas están relativamente libres para moverse unas respecto a otras; partículas cercanas entre sí

Sólido cristalino
Arreglo ordenado; las partículas se encuentran esencialmente en posiciones fijas; partículas muy juntas

◀ **Figura 11.1 Comparación de los gases, líquidos y sólidos en un nivel molecular.** Las partículas pueden ser átomos, iones o moléculas. La densidad de las partículas en la fase gaseosa es exagerada comparada con la mayoría de las situaciones reales.

temperatura ambiente tienen atracciones entre sus partículas más débiles que las de las líquidas; las sustancias que son líquidas tienen atracciones entre sus partículas más débiles que las de las sólidas.

Podemos cambiar una sustancia de un estado a otro calentándola o enfriándola, lo cual modifica la energía cinética promedio de las partículas. Por ejemplo, el NaCl, que es un sólido a temperatura ambiente, funde a 801 °C, y hierve a 1413 °C bajo 1 atm de presión. Por otra parte, el N₂O que es un gas a temperatura ambiente, licua a -88.5 °C y solidifica a -90.8 °C, bajo 1 atm de presión. Cuando la temperatura de un gas desciende, la energía cinética promedio de sus partículas también desciende, lo que permite que las atracciones entre las partículas primero junten las partículas y se forme un líquido, y después prácticamente las fijan en su lugar, para formar un sólido.

Al aumentar la presión de un gas se fuerza a las moléculas a mantenerse juntas, lo cual, a su vez, aumenta la intensidad de las fuerzas de atracción intermoleculares. El propano (C₃H₈) es un gas a temperatura ambiente y 1 atm de presión, mientras que el gas propano licuado (LP) es un líquido a temperatura ambiente, debido a que está almacenado bajo condiciones de presión muy alta.

PIÉNSELO UN POCO

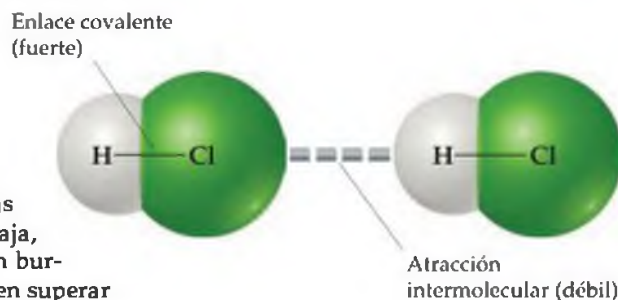
¿Cómo se compara la energía de atracción entre las partículas con sus energías cinéticas en (a) un gas, (b) un sólido?

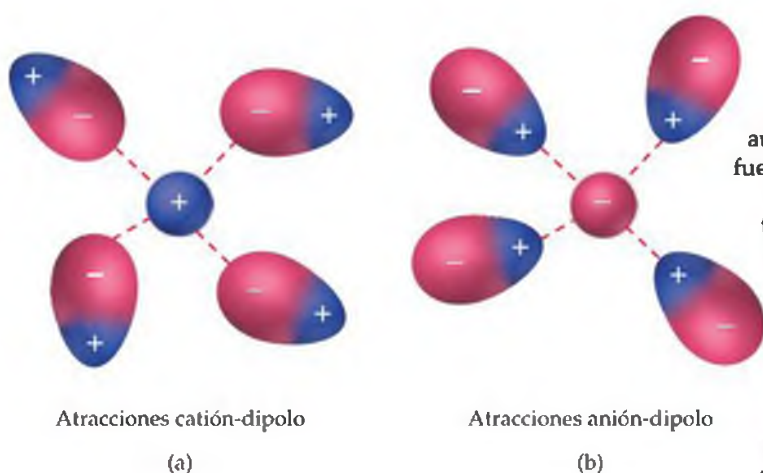
11.2 FUERZAS INTERMOLECULARES

Las intensidades de las fuerzas intermoleculares de diferentes sustancias varían en gran medida, pero en general son mucho más débiles que los enlaces iónicos o covalentes (Figura 11.2 ▶). Por lo tanto, se requiere menos energía para vaporizar, o evaporar, un líquido o para fundir un sólido, que para romper los enlaces covalentes de las moléculas. Por ejemplo, sólo se requieren 16 kJ/mol para superar las atracciones intermoleculares entre las moléculas del HCl líquido y vaporizarlo. En contraste, la energía requerida para romper el enlace covalente y disociar el HCl en átomos de H y Cl es de 431 kJ/mol. De este modo, cuando una sustancia molecular como el HCl cambia de sólido a líquido a gas, las moléculas mismas permanecen intactas.

Muchas de las propiedades de los líquidos, incluyendo sus puntos de ebullición, reflejan la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, debido a que las fuerzas entre las moléculas de HCl son muy débiles, el HCl hierve a una temperatura muy baja, -85 °C a presión atmosférica. Un líquido hierve cuando se forman burbujas de vapor dentro del líquido. Las moléculas de un líquido deben superar

▼ **Figura 11.2 Atracción Intermolecular.** Comparación de un enlace covalente (una fuerza intramolecular) y una atracción intermolecular. Debido a que las atracciones intermoleculares son más débiles que los enlaces covalentes, por lo general se representan con guiones o puntos.





▲ **Figura 11.3 Atracciones ion-dipolo.** Ilustración de las orientaciones preferidas de las moléculas polares con respecto a los iones. El extremo negativo de los dipolos se orienta hacia un catión (a), y el extremo positivo de los dipolos se orienta hacia un anión (b).

sus fuerzas de atracción para separarse y formar un vapor. Entre más intensas sean las fuerzas de atracción, mayor será la temperatura a la que el líquido hierva. Asimismo, los *puntos de fusión* de los sólidos aumentan conforme aumentan las intensidades de las fuerzas intermoleculares.

Existen tres tipos de atracciones intermoleculares entre las moléculas neutras: atracciones dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y enlaces por puente de hidrógeno. Las dos primeras formas de atracción se conocen en conjunto como *fuerzas de van der Waals*, en honor a Johannes van der Waals, quien desarrolló la ecuación para predecir la desviación de los gases del comportamiento ideal.

☞ (Sección 10.9) Otro tipo de fuerza de atracción, la fuerza ion-dipolo, es importante en las disoluciones. Todas estas interacciones intermoleculares son de naturaleza electrostática, e involucran atracciones entre especies positivas y negativas.

Incluso en su punto más fuerte, estas interacciones son mucho más débiles que los enlaces iónicos o covalentes (<15% de su fuerza).

Fuerzas ion-dipolo

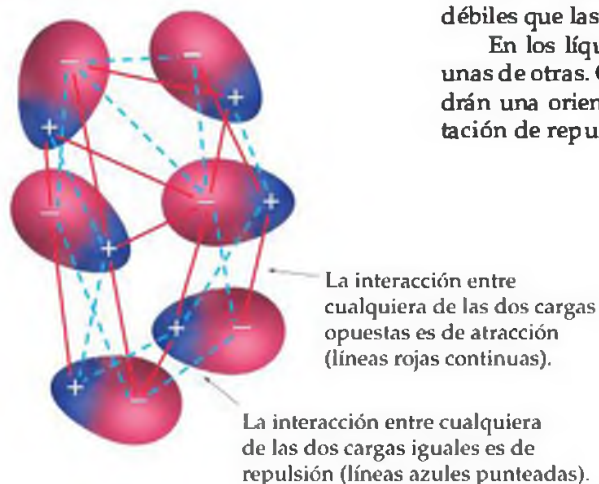
Una **fuerza ion-dipolo** existe entre un ion y la carga parcial del extremo de una molécula polar. Las moléculas polares son dipolos; tienen un extremo positivo y uno negativo. ☞ (Sección 9.3) Por ejemplo, el HCl es una molécula polar, debido a que las electronegatividades de los átomos de H y de Cl difieren.

Los iones positivos son atraídos hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que los iones negativos son atraídos hacia el extremo positivo, como muestra la figura 11.3▲. La magnitud de la atracción aumenta cuando la carga del ion o la magnitud del momento dipolar aumenta. Las fuerzas ion-dipolo son muy importantes para las disoluciones de sustancias iónicas en líquidos polares, como una disolución de NaCl en agua. ☞ (Sección 4.1) En la sección 13.1 explicaremos con más detalle este tipo de disoluciones.

PIÉNSELO UN POCO

¿En cuál de las siguientes mezclas encuentra fuerzas ion-dipolo: CH_3OH en agua, o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en agua?

▼ **Figura 11.4 Atracciones dipolo-dipolo.** La interacción de muchos dipolos en un estado condensado. Hay interacciones de repulsión entre cargas iguales e interacciones de atracción entre cargas distintas, pero las interacciones de atracción predominan.



Fuerzas dipolo-dipolo

Las moléculas polares neutras se atraen entre sí cuando el extremo positivo de una molécula se encuentra cerca del extremo negativo de otra, como muestra la figura 11.4◀. Estas **fuerzas dipolo-dipolo** son efectivas sólo cuando las moléculas polares se encuentran muy cerca entre sí. Las fuerzas dipolo-dipolo generalmente son más débiles que las fuerzas ion-dipolo.

En los líquidos, las moléculas polares tienen libertad de movimiento respecto unas de otras. Como muestra la figura 11.4, las moléculas polares algunas veces tendrán una orientación de atracción (líneas rojas continuas) y otras veces una orientación de repulsión (líneas azules punteadas). Dos moléculas que se atraen entre sí pasan más tiempo cerca una de otra que dos que se repelen. Por lo tanto, el efecto general es una atracción neta. Cuando analizamos varios líquidos, encontramos que *en el caso de las moléculas de masa y tamaño aproximadamente iguales, la intensidad de las atracciones intermoleculares aumenta cuando la polaridad aumenta*. Podemos apreciar esta tendencia en la tabla 11.2▶, la cual clasifica varias sustancias con pesos moleculares similares, pero distintos momentos dipolares. Observe que el punto de ebullición aumenta conforme el momento dipolar aumenta. Para que las fuerzas dipolo-dipolo funcionen, las moléculas deben ser capaces de acercarse entre sí en la orientación correcta. Por lo tanto, en el caso de las moléculas de polaridad comparable, aquellas

TABLA 11.2 ■ Pesos moleculares, momentos dipolares y puntos de ebullición de varias sustancias orgánicas sencillas

Sustancia	Peso molecular (uma)	Momento dipolar μ (D)	Punto de ebullición (K)
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.1	231
Éter dimetílico, CH_3OCH_3	46	1.3	248
Cloruro de metilo, CH_3Cl	50	1.9	249
Acetaldehído, CH_3CHO	44	2.7	294
Acetonitrilo, CH_3CN	41	3.9	355

con volúmenes moleculares más pequeños, por lo regular experimentan fuerzas de atracción dipolo-dipolo más grandes.

PIÉNSELO UN POCO

¿En qué sustancias de la tabla 11.2 las fuerzas de atracción dipolo-dipolo son más grandes?

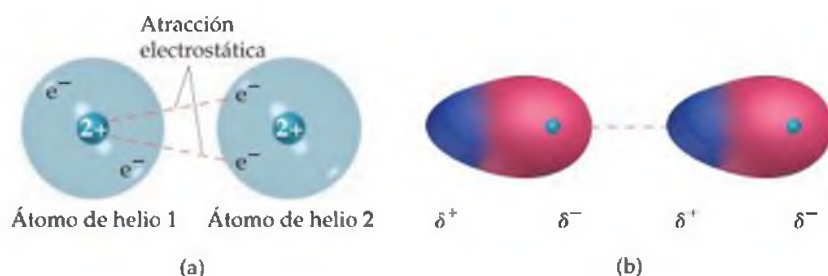
Fuerzas de dispersión de London

Las fuerzas dipolo-dipolo existen entre los átomos y moléculas no polares, debido a que las moléculas (y átomos) no polares no tienen un momento dipolar. Sin embargo, existen algunos tipos de interacciones de atracción, ya que los gases no polares como el helio y el argón pueden licuarse. Fritz London, un físico estadounidense-alemán, fue el primero en proponer el origen de esta atracción en 1930. London observó que el movimiento de los electrones de un átomo o molécula puede crear un momento dipolar *instantáneo*, o momentáneo.

Por ejemplo, en una colección de átomos de helio, la distribución *promedio* de los electrones alrededor de cada núcleo es esféricamente simétrica. Los átomos son no polares y no poseen un momento dipolar permanente. Sin embargo, la distribución *instantánea* de los electrones puede ser diferente de la distribución promedio. Si pudiéramos congelar el movimiento de los electrones de un átomo de helio en un instante dado, ambos electrones podrían estar en un lado del núcleo. Entonces, en ese instante, el átomo tendría un momento dipolar instantáneo.

Los movimientos de los electrones de un átomo influyen en los movimientos de electrones de sus átomos cercanos. El dipolo temporal de un átomo puede inducir un dipolo temporal similar en un átomo adyacente, ocasionando que los átomos sean atraídos entre sí, como muestra la figura 11.5 ▼. Esta interacción de atracción se conoce como **fuerza de dispersión de London** (o sólo *fuerza de dispersión*). La fuerza de dispersión, al igual que las fuerzas dipolo-dipolo, sólo es significativa cuando las moléculas están muy cercanas entre sí.

La intensidad de la fuerza de dispersión depende de la facilidad con que la distribución de carga de una molécula pueda distorsionarse para inducir un dipolo momentáneo. La facilidad con que la distribución de electrones de una molécula se distorsiona se conoce como **polarizabilidad**. Podemos pensar en la polarizabilidad de una molécula como una medida de la “maleabilidad” de su nube de electrones; a mayor polarizabilidad de la molécula, existirá una mayor facilidad para distorsionar su nube de electrones y generar un dipolo momentáneo. Por lo tanto, las moléculas más polarizables tienen fuerzas de dispersión más grandes. En general, las moléculas más grandes tienden a presentar una polarizabilidad mayor,



◀ Figura 11.5 Fuerzas de dispersión.

En promedio, la distribución de carga de los átomos de helio es esférica, como muestran las esferas del inciso (a). Sin embargo, en un instante dado, puede haber un arreglo no esférico de los electrones, como muestran las posiciones de los electrones (e^-) del inciso (a) y la forma no esférica de la nube de electrones del inciso (b). Las distribuciones de electrones no esféricas producen dipolos momentáneos y permiten atracciones electrostáticas momentáneas entre los átomos, las cuales se conocen como fuerzas de dispersión de London, o sólo fuerzas de dispersión.

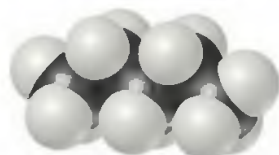
TABLA 11.3 ■ Puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles

Halógeno	Peso molecular (uma)	Punto de ebul. (K)	Gas noble	Peso molecular (uma)	Punto de ebul. (K)
F ₂	38.0	85.1	He	4.0	4.6
Cl ₂	71.0	238.6	Ne	20.2	27.3
Br ₂	159.8	332.0	Ar	39.9	87.5
I ₂	253.8	457.6	Kr	83.8	120.9
			Xe	131.3	166.1

debido a que tienen un mayor número de electrones, y éstos se encuentran más lejos de los núcleos. Por lo tanto, la intensidad de las fuerzas de dispersión tiende a aumentar cuando el tamaño atómico o molecular aumenta. Como el tamaño molecular y la masa en general son paralelos entre sí, *las fuerzas de dispersión tienden a aumentar su intensidad cuando aumenta el peso molecular*. Por lo tanto, los puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles aumentan cuando aumenta el peso molecular (Tabla 11.3 ▲).

PIÉNSELO UN POCO

Clasifique las sustancias CCl₄, CBr₄ y CH₄, en orden creciente de (a) polarizabilidad, (b) intensidad de las fuerzas de dispersión y (c) punto de ebullición.



n-pentano
(pe = 309.4 K)



Neopentano
(pe = 282.7 K)

▲ Figura 11.6 La forma molecular afecta las atracciones intermoleculares.

Las moléculas del *n*-pentano tienen más contacto entre sí que las moléculas del neopentano. Así, el *n*-pentano tiene fuerzas de atracción intermoleculares más grandes y, por lo tanto, tiene un punto de ebullición (pe) más elevado.

Las formas de las moléculas también influyen en las magnitudes de las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, el *n*-pentano* y el neopentano, que se ilustran en la figura 11.6 ◀, tienen la misma fórmula molecular (C₅H₁₂), aunque el punto de ebullición del *n*-pentano es 27 K mayor que el del neopentano. La diferencia puede atribuirse a las diferentes formas de las dos moléculas. La atracción general entre las moléculas es mayor en el *n*-pentano, debido a que sus moléculas pueden entrar en contacto a todo lo largo de la molécula, que es larga y de forma casi cilíndrica. Entre las moléculas del neopentano hay menos contacto debido a que son más compactas y casi esféricas.

Las fuerzas de dispersión existen entre todas las moléculas, ya sean polares o no polares. Las moléculas polares experimentan interacciones dipolo-dipolo, pero al mismo tiempo experimentan fuerzas de dispersión. De hecho, las fuerzas de dispersión entre las moléculas polares generalmente contribuyen más a las atracciones intermoleculares que las fuerzas dipolo-dipolo. Por ejemplo, en el HCl líquido, se estima que las fuerzas de dispersión aportan más del 80% de la atracción total entre las moléculas; las atracciones dipolo-dipolo aportan el resto.

Cuando compare las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares de dos sustancias, considere las siguientes generalizaciones:

1. Cuando las moléculas de dos sustancias tienen pesos moleculares y formas comparables, las fuerzas de dispersión son aproximadamente iguales en ambas sustancias. En este caso, las diferencias en las magnitudes de las fuerzas de atracción se deben a las diferencias en las intensidades de las atracciones dipolo-dipolo, en donde las moléculas más polares presentan las atracciones más fuertes.
2. Cuando las moléculas de dos sustancias difieren mucho en sus pesos moleculares, las fuerzas de dispersión tienden a ser decisivas al momento de determinar cuál sustancia tiene las atracciones intermoleculares más fuertes. En este caso, las diferencias en las magnitudes de las fuerzas de atracción pueden en general asociarse con las diferencias en los pesos moleculares, en donde la sustancia formada por las moléculas con más masa presenta las atracciones más fuertes (si suponemos momentos dipolares parecidos).

*La *n* del *n*-pentano es una abreviatura de la palabra normal. Un hidrocarburo normal es aquél en el que los átomos de carbono están acomodados en una cadena recta. ∞ (Sección 2.9)

El enlace por puente de hidrógeno, el cual consideraremos después del Ejercicio resuelto 11.1, es un tipo especial de atracción dipolo-dipolo, que generalmente es más intensa que las fuerzas de dispersión.

■ EJERCICIO RESUELTO 11.1 Comparación de las fuerzas intermoleculares

Los momentos dipolares del acetonitrilo, CH_3CN , y del yoduro de metilo, CH_3I , son 3.9 D y 1.62 D, respectivamente. (a) ¿Cuál de estas sustancias tendrá atracciones dipolo-dipolo más intensas entre sus moléculas? (b) ¿Cuál de estas sustancias tendrá atracciones de dispersión de London más intensas? (c) Los puntos de ebullición del CH_3CN y del CH_3I son 354.8 K y 315.6 K, respectivamente. ¿Cuál sustancia tiene las fuerzas de atracción generales más intensas?

SOLUCIÓN

(a) Las atracciones dipolo-dipolo aumentan en magnitud conforme se incrementa el momento dipolar de la molécula. Por lo tanto, las moléculas de CH_3CN se atraen entre sí mediante fuerzas dipolo-dipolo más intensas que las que experimentan las moléculas de CH_3I . (b) Cuando las moléculas difieren en sus pesos moleculares, la molécula más pesada por lo regular tiene las atracciones de dispersión más intensas. En este caso, el CH_3I (142.0 g/mol) es mucho más pesado que el CH_3CN (41.0 g/mol), por lo que las fuerzas de dispersión serán más intensas en el CH_3I . (c) Como el CH_3CN tiene el punto de ebullición más elevado, concluimos que se requiere más energía para superar las interacciones de atracción entre las moléculas del CH_3CN . Así, las atracciones intermoleculares totales son más intensas en el caso del CH_3CN , lo que sugiere que las energías resultantes de las fuerzas dipolo-dipolo son decisivas cuando se compara a estas dos sustancias. No obstante, las interacciones de atracción debidas a las fuerzas de dispersión desempeñan una función importante al determinar las propiedades del CH_3I .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Entre el Br_2 , Ne , HCl , HBr y N_2 , ¿cuál es más probable que tenga (a) las fuerzas de dispersión intermoleculares más intensas, (b) las fuerzas de atracción dipolo-dipolo más intensas?

Respuestas: (a) Br_2 (peso molecular mayor), (b) HCl (polaridad mayor).

Enlace por puente de hidrógeno

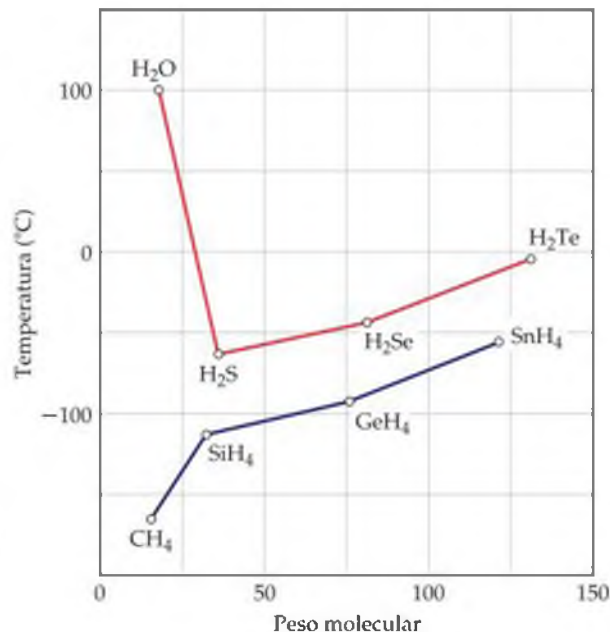
La figura 11.7 muestra los puntos de ebullición de los compuestos de hidrógeno sencillos de los elementos de los grupos 4A y 6A. En general, el punto de ebullición aumenta cuando el peso molecular aumenta, debido al aumento de las fuerzas de dispersión. La notable excepción a esta tendencia es el H_2O , cuyo punto de ebullición es mucho más elevado de lo que podríamos esperar, debido a su peso molecular. Esta observación indica que hay atracciones intermoleculares más intensas entre las moléculas de H_2O que las que hay entre otras moléculas del mismo grupo. Asimismo, los compuestos NH_3 y HF tienen puntos de ebullición anormalmente elevados. De hecho, estos compuestos tienen muchas características que los distinguen de otras sustancias de peso molecular y polaridad similares. Por ejemplo, el agua tiene un punto de fusión elevado, un calor específico elevado y un calor de vaporización elevado. Cada una de estas propiedades indica que las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de H_2O son anormalmente intensas.

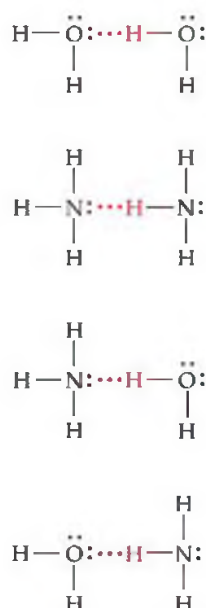
Las atracciones intermoleculares intensas del H_2O resultan de los enlaces por puente de hidrógeno. El **enlace por puente de hidrógeno** es un tipo especial de atracción intermoleculares entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar (particularmente un enlace de $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{O}$ o $\text{H}-\text{N}$) y un par de electrones no enlazantes de un ion o átomo pequeño electronegativo cercano (generalmente un átomo de F , O o N de otra molécula). Por ejemplo, un enlace por puente de hidrógeno existe entre el átomo de H de una molécula de HF y el átomo de F de una molécula adyacente de HF , $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ (donde los puntos representan el enlace por puente de hidrógeno entre las moléculas). En la figura 11.8 aparecen varios ejemplos adicionales.

▼ Figura 11.7 Punto de ebullición como una función del peso molecular.

Los puntos de ebullición de los hidruros del grupo 4A (abajo) y 6A (arriba), se muestran como una función del peso molecular.

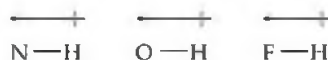
En general los puntos de ebullición aumentan conforme se incrementa el peso molecular, debido al aumento en la intensidad de las fuerzas de dispersión. Sin embargo, las fuerzas tan intensas debidas a los enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de H_2O ocasionan que el agua tenga un inusual punto de ebullición elevado.





▲ **Figura 11.8 Ejemplos de enlaces por puente de hidrógeno.** Las líneas continuas representan los enlaces covalentes; las líneas rojas punteadas representan los enlaces por puente de hidrógeno.

Los enlaces por puente de hidrógeno pueden considerarse atracciones dipolo-dipolo únicas. Debido a que el F, N y O, son muy electronegativos, un enlace entre el hidrógeno y cualquiera de estos tres elementos es muy polar, con el hidrógeno en el extremo positivo:



Los átomos de hidrógeno no tienen electrones internos. Por lo tanto, el extremo positivo del dipolo de enlace tiene la carga concentrada del protón parcialmente expuesto del núcleo de hidrógeno. Esta carga positiva es atraída hacia la carga negativa de un átomo electronegativo de una molécula cercana. Como el hidrógeno, es deficiente en electrones, y es muy pequeño, puede acercarse mucho a un átomo electronegativo e interactuar bastante con él.

■ EJERCICIO RESUELTO 11.2 Identificación de sustancias que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno

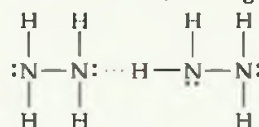
En cuál de las siguientes sustancias es probable que un enlace por puente de hidrógeno desempeñe una función importante al determinar sus propiedades físicas: metano (CH_4), hidracina (H_2NNH_2), fluoruro de metilo (CH_3F) o sulfuro de hidrógeno (H_2S).

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan las fórmulas químicas de cuatro sustancias, y se nos pide predecir si pueden participar en enlaces por puente de hidrógeno. Todos estos compuestos contienen H, pero el enlace por puente de hidrógeno generalmente se presenta sólo cuando el hidrógeno se enlaza en forma covalente con el N, O o F.

Estrategia: Podemos analizar cada fórmula para ver si tienen N, O o F directamente unido al H. También debe haber un par de electrones no enlazantes de un átomo electronegativo (generalmente N, O o F) de una molécula cercana, lo cual puede descubrirse representando la estructura de Lewis correspondiente a la molécula.

Resolución: El criterio mencionado arriba elimina al CH_4 y al H_2S , los cuales no tienen al H enlazado al N, O o F. También se elimina al CH_3F , cuya estructura de Lewis muestra un átomo central de C, rodeado por tres átomos de H y un átomo de F (el carbono siempre forma cuatro enlaces, mientras que el hidrógeno y el flúor forman uno cada uno). Como la molécula contiene un enlace C—F y no un H—F no forma enlaces por puente de hidrógeno. Sin embargo, en el caso de la molécula H_2NNH_2 encontramos enlaces N—H. Si representamos la estructura de Lewis de la molécula, vemos que hay un par de electrones no enlazantes en cada átomo de N. Por lo tanto, los enlaces por puente de hidrógeno pueden formarse entre las moléculas, de la siguiente forma:



Comprobación: Aunque en general podemos identificar las sustancias que participan en enlaces por puente de hidrógeno basándonos en su contenido de N, O o F enlazado en forma covalente al H, representando la estructura de Lewis para la interacción, como vemos arriba, es una forma de comprobar la predicción.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿En cuáles de las siguientes sustancias es muy posible apreciar enlaces por puente de hidrógeno: cloruro de metileno (CH_2Cl_2), fosfina (PH_3), peróxido de hidrógeno (HOOH) o acetona (CH_3COCH_3)?

Respuesta: HOOH .

Las energías de los enlaces por puente de hidrógeno varían de 5 a 25 kJ/mol aproximadamente, aunque hay ejemplos aislados de energías de enlaces por puente de hidrógeno que se acercan a los 100 kJ/mol. De este modo, los enlaces por puente de hidrógeno son en general más débiles que los enlaces químicos comunes, los cuales tienen energías de enlace de 200-1100 kJ/mol (vea la tabla 8.4). No obstante, como los enlaces por puente de hidrógeno son más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo o las fuerzas de dispersión, desempeñan funciones importantes en muchos sistemas químicos, incluyendo aquellos de importancia biológica. Por ejemplo, los enlaces por puente de hidrógeno ayudan a estabilizar las estructuras de las proteínas, las cuales son partes esenciales de la piel, los músculos y otros componentes estructurales de los tejidos animales. (Sección 25.9) También son responsables de la forma en que el ADN transmite la información genética. (Sección 25.11)



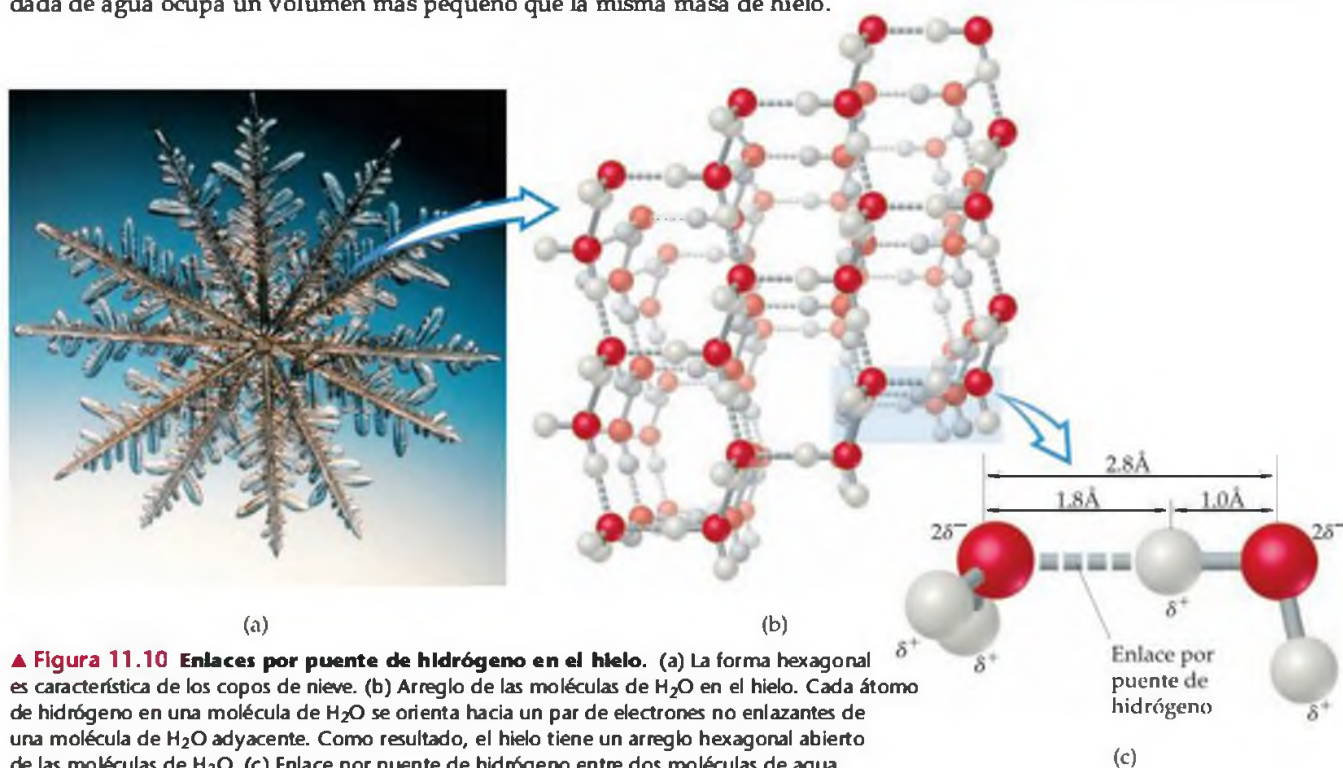
Calvin and Hobbes © Watterson, Dist. por Universal Press Syndicate. Reimpresión autorizada. Todos los derechos reservados.

Una de las consecuencias notables del enlace por puente de hidrógeno se observa cuando comparamos las densidades del agua líquida y el hielo. En la mayoría de las sustancias, las moléculas del sólido están empacadas de forma más densa que las del líquido. Así, la fase sólida es más densa que la líquida (Figura 11.9 ►). En contraste, la densidad del hielo a 0 °C (0.917 g/mL) es menor que la del agua líquida a 0 °C (1.00 g/mL), por lo que el hielo flota en el agua líquida (Figura 11.9).

La densidad más baja del hielo, comparada con la del agua, puede comprenderse en términos de las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de H_2O . En el hielo, las moléculas del H_2O adoptan un arreglo abierto y ordenado, como muestra la figura 11.10 ▼. Este arreglo optimiza las interacciones de los enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas, en donde cada molécula de H_2O forma enlaces por puente de hidrógeno con otras cuatro moléculas de H_2O . Sin embargo, estos enlaces por puente de hidrógeno crean las cavidades abiertas que muestra la estructura. Cuando el hielo se derrite, los movimientos de las moléculas ocasionan que la estructura se colapse. Los enlaces por puente de hidrógeno en el líquido son más aleatorios que en el hielo, pero son los suficientemente fuertes para mantener a las moléculas bastante juntas. Como consecuencia, el agua líquida tiene una estructura más densa que el hielo, lo que significa que una masa dada de agua ocupa un volumen más pequeño que la misma masa de hielo.



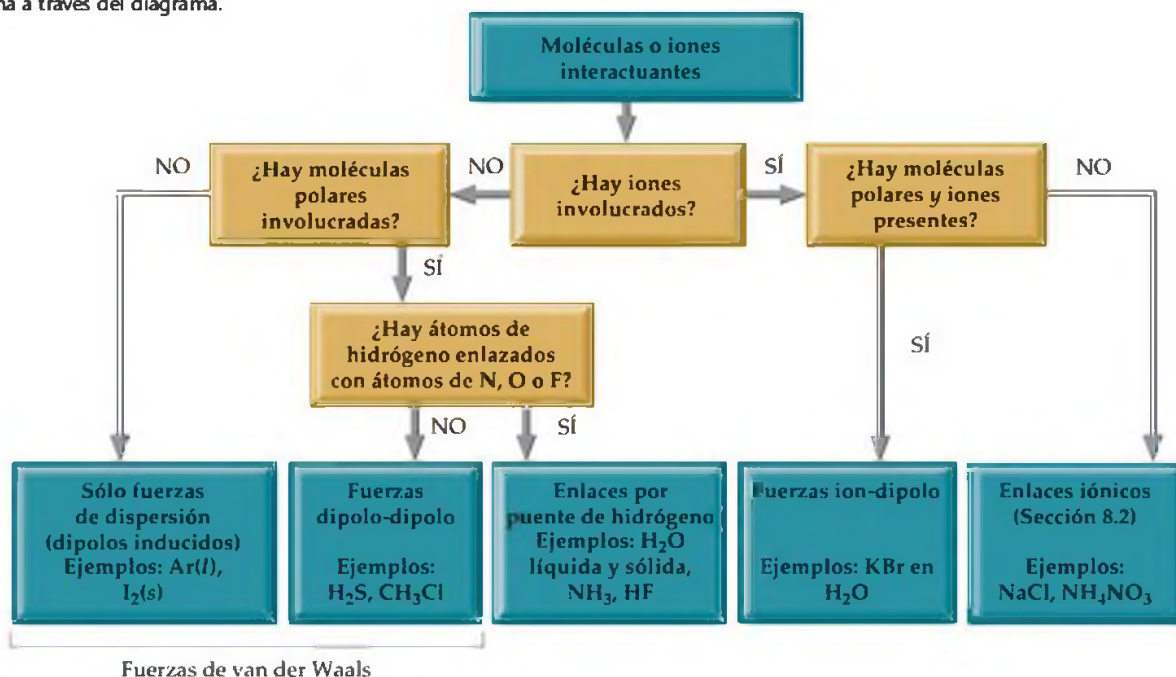
▲ **Figura 11.9 Comparación de las densidades de las fases líquida y sólida.** Como sucede con la mayoría de las sustancias, la fase sólida de la parafina es más densa que la fase líquida y, por lo tanto, el sólido se hunde en la parafina líquida (vaso de laboratorio de la izquierda). En contraste, la fase sólida del agua, hielo, es menos densa que la fase líquida (vaso de laboratorio de la derecha), lo que ocasiona que el hielo flote en el agua.





▲ **Figura 11.11** Expansión del agua cuando se congela. El agua es una de las pocas sustancias que se expanden cuando se congelan. La expansión se debe a la estructura abierta del hielo, con respecto a la del agua líquida.

▼ **Figura 11.12** Diagrama de flujo para determinar fuerzas intermoleculares. Las fuerzas de dispersión de London se presentan en todos los casos. Las intensidades de las demás fuerzas por lo general se incrementan de izquierda a derecha a través del diagrama.



La densidad más baja del hielo, comparada con la del agua líquida, afecta en gran medida la vida en la Tierra. Debido a que el hielo flota (Figura 11.9), cubre la superficie del agua cuando un lago se congela en un clima frío, por lo que aísla el agua del fondo. Si el hielo fuera más denso que el agua, el hielo formado en la superficie del lago se hundiría hasta el fondo, y el lago se congelaría completamente. La mayoría de la vida acuática no sobrevive bajo estas condiciones. La expansión del agua cuando se congela (Figura 11.11 ◀) es también lo que ocasiona que las tuberías de agua se fracturen en los climas fríos.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué hay de inusual en las densidades relativas del agua líquida y el hielo?

Comparación de las fuerzas intermoleculares

Podemos identificar las fuerzas intermoleculares que operan en una sustancia si consideramos su composición y estructura. Las fuerzas de dispersión están presentes en todas las sustancias. Las intensidades de estas atracciones aumentan cuando se incrementa el peso molecular, y dependen de las formas moleculares. Las fuerzas dipolo-dipolo se añaden al efecto de las fuerzas de dispersión y se encuentran en las moléculas polares. Los enlaces por puente de hidrógeno, los cuales requieren que los átomos de H estén enlazados con F, O o N, también se suman al efecto de las fuerzas de dispersión. Los enlaces por puente de hidrógeno tienden a ser el tipo más intenso de atracción intermoleculares. Sin embargo, ninguna de estas atracciones intermoleculares son tan intensas como los enlaces covalentes iónicos o covalentes comunes. En general, las energías asociadas con las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo se encuentran en el intervalo de 2-10 kJ/mol, mientras que las energías de los enlaces por puente de hidrógeno se encuentran en el intervalo de 5-25 kJ/mol. Las atracciones ion-dipolo dan lugar a energías de aproximadamente 15 kJ/mol.

Es importante darse cuenta de que los efectos de todas estas atracciones son aditivos. Por ejemplo, si un par de moléculas sólo puede formar un enlace por puente de hidrógeno entre ellas, pero un segundo par puede formar tres enlaces equivalentes por puente de hidrógeno entre ellas, el segundo par de moléculas se mantendrán unidas con el triple de energía que el primer par. Asimismo, las moléculas polares muy grandes como las proteínas, las cuales tienen dipolos múltiples sobre sus superficies, pueden mantenerse unidas en disolución a un grado sorprendentemente elevado mediante las atracciones dipolo-dipolo múltiples. La figura 11.12 ▼ presenta una forma sistemática para identificar los tipos de fuerzas intermoleculares de un sistema en particular, incluyendo las fuerzas ion-dipolo y ion-ion.

■ EJERCICIO RESUELTO 11.3 Predicción de los tipos e intensidades relativas de las atracciones intermoleculares

Clasifique las sustancias BaCl_2 , H_2 , CO , HF y Ne en orden del punto de ebullición creciente.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos relacionar las propiedades de las sustancias mencionadas con el punto de ebullición.

Estrategia: El punto de ebullición en parte depende de las fuerzas de atracción en el líquido. Debemos ordenarlos de acuerdo con las intensidades relativas de los diferentes tipos de atracciones intermoleculares.

Resolución: Las fuerzas de atracción son más intensas en las sustancias iónicas que en las moleculares, por lo que el BaCl_2 debe tener el punto de ebullición más elevado. Las fuerzas intermoleculares de las sustancias restantes dependen del peso molecular, polaridad y los enlaces por puente de hidrógeno. Los pesos moleculares son H_2 (2), CO (28), HF (20) y Ne (20). El punto de ebullición del H_2 debe ser el más bajo, debido a que es no polar y a que tiene el peso molecular más bajo. Los pesos moleculares del CO , HF y Ne son casi iguales. Sin embargo, como el HF puede enlazarse por puente de hidrógeno debe tener el punto de ebullición más elevado de los tres. Después está el CO , el cual es ligeramente polar y tiene el peso molecular más elevado. Por último, el Ne , el cual es no polar, debe tener el punto de ebullición más bajo de estos tres. Por lo tanto, el orden predicho de los puntos de ebullición es



Comprobación: Los puntos de ebullición normales reales son H_2 (20 K), Ne (27 K), CO (83 K), HF (293 K) y BaCl_2 (1813 K), lo que concuerda con nuestras predicciones.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Identifique las atracciones intermoleculares presentes en las siguientes sustancias, y (b) seleccione la sustancia con el punto de ebullición más elevado: CH_3CH_3 , CH_3OH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Respuestas: (a) El CH_3CH_3 sólo tiene fuerzas de dispersión, mientras que las otras dos sustancias tienen tanto fuerzas de dispersión como enlaces por puente de hidrógeno; (b) El $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

11.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS

Las atracciones intermoleculares que acabamos de explicar pueden ayudarnos a comprender muchas propiedades conocidas de los líquidos y sólidos. En esta sección analizamos dos propiedades importantes de los líquidos: la viscosidad y la tensión superficial.

Viscosidad

Algunos líquidos, como la melaza y el aceite para automóviles, fluyen muy lentamente; otros, como el agua y la gasolina, fluyen con facilidad. La resistencia de un líquido a fluir se conoce como **viscosidad**. Entre más viscoso sea un líquido, fluirá más lentamente. La viscosidad puede medirse determinando el tiempo que tarda cierta cantidad de un líquido en fluir a través de un tubo delgado bajo la influencia de la fuerza gravitacional. Los líquidos más viscosos tardan más en fluir (Figura 11.13 ►). La viscosidad también puede determinarse midiendo la velocidad a la que esferas de acero caen a través del líquido. Las esferas caen más lentamente cuando la viscosidad aumenta.

La viscosidad se relaciona con la facilidad con la que las moléculas individuales del líquido se mueven, unas con respecto a otras. Por lo tanto, depende de las fuerzas de atracción entre las moléculas, y de si existen características estructurales que ocasionen que las moléculas se enreden (por ejemplo, las moléculas largas podrían enredarse como el espagueti). Por lo tanto, para una serie de compuestos relacionados, la viscosidad aumenta con el peso molecular, como ilustra la tabla 11.4 ▼. Las unidades SI para la viscosidad son $\text{kg/m}\cdot\text{s}$. En cualquier sustancia dada, la viscosidad disminuye cuando la temperatura aumenta. Por ejemplo, el octano tiene una viscosidad de $7.06 \times 10^{-4} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ a 0°C , y de $4.33 \times 10^{-4} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ a 40°C . A temperaturas más elevadas, la energía cinética promedio más elevada de las moléculas supera con mayor facilidad las fuerzas de atracción entre las moléculas.



▲ **Figura 11.13 Comparación de viscosidades.** Los fluidos que vemos en esta imagen presentan diferentes valores de viscosidad, los cuales aumentan de izquierda a derecha. Conforme aumenta la viscosidad, las sustancias fluyen más lentamente.



▲ **Figura 11.14 Tensión superficial.** La tensión superficial permite a un insecto como el zancudo “caminar” sobre el agua.



▲ **Figura 11.15 Vista a un nivel molecular de las fuerzas intermoleculares en la superficie y en el interior de un líquido.** Las moléculas de la superficie son atraídas sólo por otras moléculas de la superficie y por las moléculas de abajo. El resultado es una atracción hacia abajo neta hacia el interior del líquido. Las moléculas del interior experimentan atracciones en todas direcciones, dando como resultado ninguna atracción neta en cualquier dirección.



▲ **Figura 11.16 Dos formas de meniscos.** El menisco del agua en un tubo de vidrio comparado con el menisco del mercurio en un tubo similar. El agua moja el vidrio, y el fondo del menisco se encuentra por debajo del nivel de la línea de contacto agua-vidrio, lo que da una forma de U a la superficie del agua. El mercurio no moja el vidrio, y el menisco se encuentra por arriba de la línea de contacto mercurio-vidrio, lo que da una forma de U invertida a la superficie de mercurio.

TABLA 11.4 ■ Viscosidades de una serie de hidrocarburos a 20 °C

Sustancia	Fórmula	Viscosidad (kg/m·s)
Hexano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.26×10^{-4}
Heptano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4.09×10^{-4}
Octano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5.42×10^{-4}
Nonano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	7.11×10^{-4}
Decano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.42×10^{-3}

Tensión superficial

La superficie del agua se comporta casi como si tuviera una piel elástica, como demuestra la capacidad de ciertos insectos de “caminar” sobre el agua (Figura 11.14 ◀). Este comportamiento se debe al desequilibrio de las fuerzas intermoleculares en la superficie del líquido, como se ve en la figura 11.15 ◀. Observe que las moléculas en el interior son atraídas por igual en todas direcciones, mientras que las que se encuentran en la superficie experimentan una fuerza neta hacia el interior; esta fuerza resultante jala a las moléculas de la superficie hacia adentro, por lo que se reduce el área superficial y hace que las moléculas de la superficie se junten más. Como las esferas tienen el área superficial más pequeña por su volumen, las gotas de agua adoptan una forma casi esférica. De manera similar, el agua tiende a “formar gotas” en un automóvil recién encerado, debido a que hay poca o ninguna atracción entre las moléculas de agua polares y las moléculas de cera no polares.

Una medida de las fuerzas hacia el interior que deben superarse para expandir el área superficial de un líquido está dada por su tensión superficial. La **tensión superficial** es la energía requerida para aumentar el área superficial de un líquido en una unidad de área. Por ejemplo, la tensión superficial del agua a 20 °C es $7.29 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$, lo que significa que debe aplicarse una energía de $7.29 \times 10^{-2} \text{ J}$ para aumentar en 1 m^2 el área superficial de una cantidad dada de agua. El agua tiene una tensión superficial elevada, debido a sus fuertes enlaces por puente de hidrógeno. La tensión superficial del mercurio es incluso mayor ($4.6 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$), debido a sus enlaces metálicos, todavía más fuertes entre los átomos de mercurio. ∞ (Sección 11.8)

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo cambia la viscosidad y la tensión superficial cuando (a) la temperatura aumenta, (b) las fuerzas intermoleculares de atracción se hacen más intensas?

Las fuerzas intermoleculares que enlazan entre sí moléculas similares, como los enlaces por puente de hidrógeno en el agua, también se conocen como *fuerzas de cohesión*. Las fuerzas intermoleculares que enlazan a una sustancia con una superficie se conocen como *fuerzas de adhesión*. El agua colocada en un tubo de vidrio se adhiere al vidrio debido a que las fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio son incluso más grandes que las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua. Por lo tanto, la superficie curva superior, o *menisco*, del agua tiene forma de U (Figura 11.16 ◀). Sin embargo, en el caso del mercurio el menisco es curvo hacia abajo donde el mercurio hace contacto con el vidrio. En este caso las fuerzas de cohesión entre los átomos de mercurio son mucho mayores que las fuerzas de adhesión entre los átomos de mercurio y el vidrio.

Cuando se coloca en agua un tubo de vidrio con un diámetro pequeño, o capilar, el agua asciende por el tubo. El ascenso de líquidos por tubos muy angostos se conoce como **acción capilar**. Las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo tienden a aumentar el área superficial del líquido. La tensión superficial del líquido tiende a reducir el área, por lo que el líquido asciende por el tubo. El líquido asciende hasta que la fuerza de gravedad sobre el líquido equilibra las fuerzas de adhesión y de cohesión. La acción capilar ayuda al agua y a los nutrientes disueltos a moverse hacia arriba (o ascender) a través de las plantas.

PIÉNSELO UN POCO

Si un líquido dentro de un tubo delgado no tiene menisco (en otras palabras, si la parte superior del líquido se observa completamente plana), ¿qué implica ese hecho, con respecto a las intensidades relativas de las fuerzas de cohesión y de adhesión?

11.4 CAMBIOS DE FASE

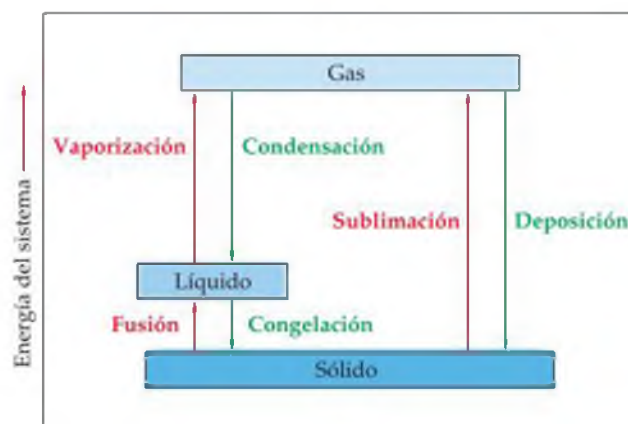
El agua que permanece durante varios días en un vaso destapado se evapora. Un cubo de hielo que se deja en una habitación cálida, se funde (derrite). El CO_2 sólido (vendido como hielo seco) se *sublima* a temperatura ambiente; es decir, cambia directamente del estado sólido al de vapor. En general, cada estado de la materia puede cambiar a los otros dos estados. La figura 11.17 ► muestra el nombre asociado con cada una de estas transformaciones, las cuales se conocen como **cambios de fase** o cambios de estado.

Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

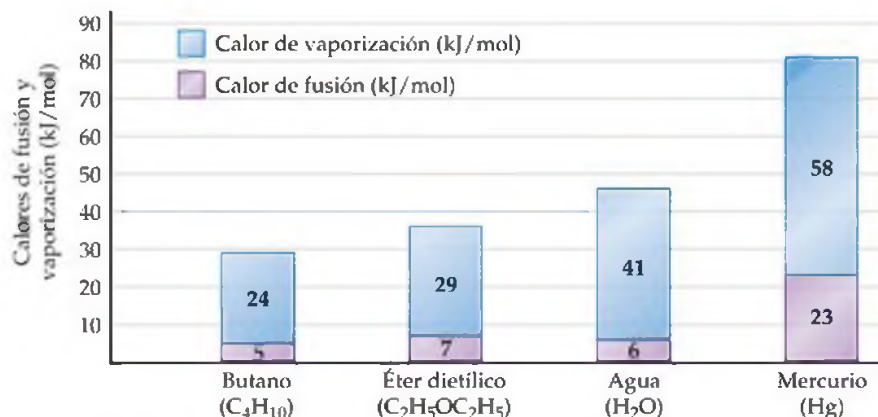
Todo cambio de fase va acompañado por un cambio en la energía del sistema. Por ejemplo, en un sólido, las moléculas o iones se encuentran en posiciones más o menos fijas, unas con respecto a otras, y están acomodadas muy juntas para disminuir al mínimo la energía del sistema. Cuando la temperatura del sólido aumenta, las unidades del sólido vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio con movimientos cada vez más energéticos. Cuando el sólido se funde, las unidades que lo forman tienen libertad de movimiento unas con respecto a otras, lo que comúnmente significa que aumentan sus separaciones promedio. Este proceso de fundición se conoce como *fusión*. El aumento en la libertad de movimiento de las moléculas o iones requiere de calor, que se mide por el **calor de fusión**, o entalpía de fusión, indicada como ΔH_{fus} . Por ejemplo, el calor de fusión del hielo es de 6.01 kJ/mol.

Cuando la temperatura de la fase líquida aumenta, las moléculas del líquido se mueven a su alrededor cada vez con más energía. Una medida de este aumento de energía es que la concentración de las moléculas en fase gaseosa sobre el líquido aumenta con la temperatura. Estas moléculas ejercen una presión conocida como presión de vapor. En la sección 11.5 estudiaremos la presión de vapor. Por el momento sólo debemos comprender que la presión de vapor aumenta conforme la temperatura aumenta hasta que es igual a la presión externa sobre el líquido, generalmente la presión atmosférica. En este punto el líquido ebulle (hierve); las moléculas del líquido pasan al estado gaseoso, donde se encuentran muy separadas. La energía requerida para ocasionar esta transición se conoce como **calor de vaporización**, o entalpía de vaporización, indicada como ΔH_{vap} . En el caso del agua, el calor de vaporización es de 40.7 kJ/mol.

La figura 11.18 ▼ muestra los valores comparativos de ΔH_{fus} y ΔH_{vap} para cuatro sustancias. Los valores de ΔH_{vap} tienden a ser mayores que los de ΔH_{fus} , debido a que en la transición del estado líquido al de vapor, las moléculas deben prácticamente perder todas sus interacciones intermoleculares de atracción, mientras que en la fusión, permanecen muchas de estas interacciones de atracción.



▲ **Figura 11.17 Cambios de fase y sus nombres asociados.** Los cambios y los nombres indicados con flechas rojas son endotérmicos, y los indicados con verde son exotérmicos.



▲ **Figura 11.18 Comparación de los cambios de entalpía para la fusión y la vaporización.** Calores de fusión (barras violetas) y calores de vaporización (barras azules) para varias sustancias. Observe que el calor de vaporización de una sustancia siempre es mayor que su calor de fusión. El calor de sublimación es la suma de los calores de vaporización y fusión.

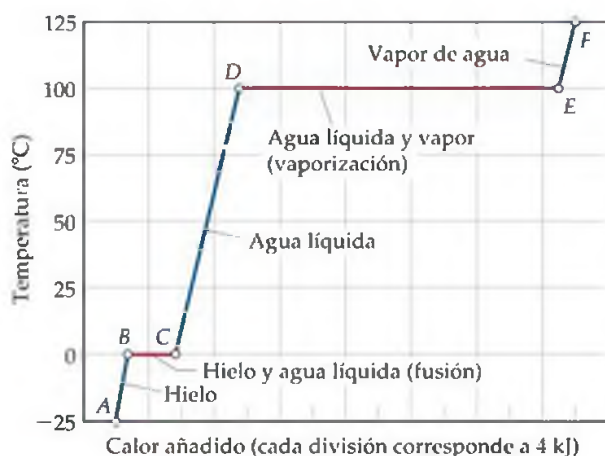
Las moléculas de un sólido pueden transformarse directamente al estado gaseoso. El cambio de entalpía requerido para esta transición se conoce como **calor de sublimación**, y se indica como ΔH_{sub} . En el caso de las sustancias que aparecen en la figura 11.18, el ΔH_{sub} es la suma de ΔH_{fus} y ΔH_{vap} . Así, el ΔH_{sub} en el caso del agua es de aproximadamente 47 kJ/mol.

Los cambios de fase de la materia están presentes de formas importantes en nuestra vida cotidiana. Utilizamos cubos de hielo para enfriar nuestras bebidas; el calor de fusión del hielo enfría el líquido en el que está inmerso el hielo. Sentimos frío cuando salimos de una alberca o de una ducha tibia, porque el calor de vaporización es extraído de nuestro cuerpo cuando el agua se evapora en nuestra piel. Nuestro cuerpo utiliza la evaporación del agua de la piel para regular la temperatura del cuerpo, en especial cuando nos ejercitamos mucho en un clima cálido. Los refrigeradores también aprovechan los efectos de enfriamiento de la vaporización; su mecanismo contiene un gas encerrado que puede licuarse bajo presión. El líquido absorbe calor conforme se evapora, con lo que se enfría el interior del refrigerador. El vapor después se recicla a través de un compresor.

¿Qué ocurre con el calor absorbido cuando el refrigerante líquido se evapora? De acuerdo con la primera ley de la termodinámica (Sección 5.2), el calor absorbido por el líquido en evaporación debe ser liberado cuando ocurre el proceso inverso, es decir, la condensación del vapor para formar el líquido. Conforme el refrigerador comprime el vapor para formar un líquido, el calor liberado por el proceso de condensación se disipa a través de tubos de enfriamiento en la parte posterior del refrigerador. Así como el calor de condensación tiene la misma magnitud que el calor de vaporización y tiene el signo opuesto, así también el *calor de deposición* es exotérmico en el mismo grado que el calor de sublimación es endotérmico; y el *calor de congelación* es exotérmico en el mismo grado que el calor de fusión es endotérmico. Estas relaciones, las cuales aparecen en la figura 11.17, son consecuencias de la primera ley de la termodinámica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el nombre del cambio de fase que ocurre cuando dejamos hielo a temperatura ambiente y cambia a agua líquida?, ¿este cambio es exotérmico o endotérmico?



▲ **Figura 11.19** Curva de calentamiento del agua.

Esta gráfica indica los cambios que ocurren cuando 1.00 mol de agua se calienta de -25 a 125 °C, a una presión constante de 1 atm. Las líneas azules muestran el calentamiento de una fase que se encuentra a menor temperatura hasta una de mayor temperatura. Las líneas rojas muestran la conversión de una fase a otra a temperatura constante.

Curvas de calentamiento

¿Qué sucede cuando calentamos un cubo de hielo que inicialmente está a -25 °C y a 1 atm de presión? La adición de calor ocasiona que la temperatura del hielo aumente. Mientras la temperatura permanezca por debajo de los 0 °C, el cubo de hielo permanece congelado. Cuando la temperatura alcanza los 0 °C, el hielo comienza a fundirse. Debido a que la fusión es un proceso endotérmico, el calor que añadimos a los 0 °C se utiliza para convertir al hielo en agua; la temperatura permanece constante hasta que todo el hielo se ha fundido. Una vez que alcanzamos este punto, la adición de más calor ocasiona que la temperatura del agua líquida aumente.

A la gráfica de la temperatura del sistema en función de la cantidad de calor añadido se le conoce como *curva de calentamiento*. La figura 11.19 muestra una curva de calentamiento para transformar hielo a -25 °C en vapor a 125 °C bajo una presión constante de 1 atm. El calentamiento del hielo de -25 °C a 0 °C está representado por el segmento de línea AB de la figura 11.19, mientras que la conversión del hielo a 0 °C en agua a 0 °C es el segmento horizontal BC. El calor adicional aumenta la temperatura del agua hasta que la temperatura alcanza los 100 °C (segmento CD). Después el calor se utiliza para convertir agua en vapor a una temperatura constante de 100 °C (segmento DE). Una vez que toda el agua se ha convertido en vapor, éste es calentado hasta su temperatura final de 125 °C (segmento EF).

Podemos calcular el cambio de entalpía del sistema en cada uno de los segmentos de la curva de calentamiento. En los segmentos *AB*, *CD* y *EF* estamos calentando una sola fase de una temperatura a otra. Como vimos en la sección 5.5, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una sustancia está dada por el producto del calor específico, la masa y el cambio de temperatura (Ecuación 5.22). A mayor calor específico de una sustancia, mayor calor debemos añadir para lograr un cierto aumento de temperatura. Debido a que el calor específico del agua es mayor que el del hielo, la pendiente del segmento *CD* es menor que la del segmento *AB*; debemos añadir más calor al agua para lograr un cambio de temperatura de 1 °C que el que se necesita para calentar la misma cantidad de hielo en 1 °C.

En los segmentos *BC* y *DE* estamos convirtiendo una fase en otra a temperatura constante. La temperatura permanece constante durante estos cambios de fase, debido a que la energía añadida se utiliza para superar las fuerzas de atracción entre las moléculas en lugar de hacerlo para aumentar sus energías cinéticas promedio. En el caso del segmento *BC*, en el cual el hielo se convierte en agua, el cambio de entalpía puede calcularse utilizando ΔH_{fus} , mientras que para el segmento *DE* podemos utilizar ΔH_{vap} . En el Ejercicio resuelto 11.4 calculamos el cambio de entalpía total para la curva de calentamiento de la figura 11.19.

■ EJERCICIO RESUELTO 11.4 | Cálculo del ΔH para cambios de temperatura y fase

Calcule el cambio de entalpía para convertir 1.00 mol de hielo a -25 °C en vapor de agua a 125 °C bajo una presión constante de 1 atm. Los calores específicos del hielo, agua y vapor son $2.03\text{ J/g}\cdot\text{K}$, $4.18\text{ J/g}\cdot\text{K}$ y $1.84\text{ J/g}\cdot\text{K}$, respectivamente. Para el H_2O , $\Delta H_{\text{fus}} = 6.01\text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_{\text{vap}} = 40.67\text{ kJ/mol}$.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular el calor total requerido para convertir 1 mol de hielo a -25 °C en vapor a 125 °C .

Estrategia: Calculamos el cambio de entalpía para cada segmento y luego los sumamos para obtener el cambio total de entalpía (ley de Hess, sección 5.6).

Resolución: Para el segmento *AB* de la figura 11.19, añadimos suficiente calor para que el hielo aumente su temperatura en 25 °C . Un cambio de temperatura de 25 °C es lo mismo que un cambio de temperatura de 25 K , por lo que utilizamos el calor específico del hielo para calcular el cambio de entalpía durante este proceso:

$$AB: \Delta H = (1.00\text{ mol})(18.0\text{ g/mol})(2.03\text{ J/g}\cdot\text{K})(25\text{ K}) = 914\text{ J} = 0.91\text{ kJ}$$

Para el segmento *BC* de la figura 11.19, en el que convertimos hielo en agua a 0 °C , utilizamos directamente la entalpía de fusión molar:

$$BC: \Delta H = (1.00\text{ mol})(6.01\text{ kJ/mol}) = 6.01\text{ kJ}$$

Los cambios de entalpía para los segmentos *CD*, *DE* y *EF* se calculan de forma similar:

$$CD: \Delta H = (1.00\text{ mol})(18.0\text{ g/mol})(4.18\text{ J/g}\cdot\text{K})(100\text{ K}) = 7520\text{ J} = 7.52\text{ kJ}$$

$$DE: \Delta H = (1.00\text{ mol})(40.67\text{ kJ/mol}) = 40.7\text{ kJ}$$

$$EF: \Delta H = (1.00\text{ mol})(18.0\text{ g/mol})(1.84\text{ J/g}\cdot\text{K})(25\text{ K}) = 830\text{ J} = 0.83\text{ kJ}$$

El cambio de entalpía total es la suma de los cambios de los pasos individuales:

$$\Delta H = 0.91\text{ kJ} + 6.01\text{ kJ} + 7.52\text{ kJ} + 40.7\text{ kJ} + 0.83\text{ kJ} = 56.0\text{ kJ}$$

Comprobación: Las componentes del cambio de energía total son razonables en comparación con las longitudes de los segmentos horizontales de las líneas de la figura 11.19. Observe que el componente más grande es el calor de vaporización.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el cambio de entalpía durante el proceso en el que 100.0 g de agua a 50.0 °C se enfrían para formar hielo a -30.0 °C ? (Utilice los calores específicos y las entalpías para los cambios de fase dados en el Ejercicio resuelto 11.4).

Respuesta: $-20.9\text{ kJ} - 33.4\text{ kJ} - 6.09\text{ kJ} = -60.4\text{ kJ}$.

Enfriar una sustancia tiene el efecto opuesto que calentarla. Entonces, si comenzáramos con vapor de agua y lo enfriáramos, nos moveríamos de derecha a izquierda a través de los cambios mostrados en la figura 11.19. Primero bajaríamos la temperatura del vapor ($F \rightarrow E$), después lo condensaríamos ($E \rightarrow D$), y así

sucesivamente. Algunas veces, cuando eliminamos el calor de un líquido, podemos enfriarlo de manera temporal por debajo de su punto de congelación sin formar un sólido. A este fenómeno se le llama *sobreenfriamiento*. El sobreenfriamiento ocurre cuando se elimina calor de un líquido de forma tan rápida que las moléculas literalmente no tienen tiempo de adoptar la estructura ordenada de un sólido. Un líquido sobreenfriado es inestable; si caen partículas de polvo en la disolución, o si se agita suavemente, es suficiente para ocasionar que la sustancia se solidifique con rapidez.

Temperatura y presión críticas

Un gas en general se licua hasta cierto punto cuando se le aplica presión. Suponga que tenemos un cilindro con un pistón, el cual contiene vapor de agua a 100 °C. Si aumentamos la presión del vapor de agua, cuando ésta alcance los 760 torr se formará agua líquida. Por otra parte, si la temperatura es de 110 °C, la fase líquida no se forma hasta que la presión es de 1075 torr. A 374 °C, la fase líquida sólo se forma a 1.655×10^5 torr (217.7 atm). Por arriba de esta temperatura ningún aumento de presión ocasionará que se forme una fase líquida definida. En vez de ello, conforme aumenta la presión, el gas sólo se comprime más de manera constante. La temperatura más elevada a la que se puede formar una fase líquida definida se conoce como **temperatura crítica**. La **presión crítica** es la presión necesaria para llevar a cabo una licuefacción a la temperatura crítica.

La temperatura crítica es la temperatura más elevada a la que un líquido puede existir. Por arriba de la temperatura crítica, las energías de movimiento de las moléculas son mayores que las fuerzas de atracción que originan al estado líquido, sin importar cuánta sustancia se comprima para acercarse más a las moléculas. A mayores fuerzas intermoleculares, mayor será la temperatura crítica de una sustancia.

En la tabla 11.5 ▼ aparecen las temperaturas y presiones críticas de varias sustancias. Observe que las sustancias no polares de bajo peso molecular, las cuales presentan atracciones intermoleculares débiles, tienen temperaturas y presiones críticas menores que aquellas que son polares o que tienen un alto peso molecular. También observe que el agua y el amoníaco tienen temperaturas y presiones críticas excepcionalmente elevadas, como consecuencia de las intensas fuerzas intermoleculares debidas a los enlaces por puente de hidrógeno.

Las temperaturas y presiones críticas de las sustancias con frecuencia son muy importantes para los ingenieros y otras personas que trabajan con gases, ya que proporcionan información sobre las condiciones en las que los gases se licuan. Algunas veces deseamos licuar un gas; otras veces queremos evitar que se licue. Es inútil intentar licuar un gas aplicando presión si éste se encuentra por arriba de su temperatura crítica. Por ejemplo, el O₂ tiene una temperatura crítica de 154.4 K; es necesario enfriarlo por debajo de esta temperatura antes de que pueda licuarse por presión. En contraste, el amoníaco tiene una temperatura crítica de 405.6 K. Por lo tanto, puede licuarse a temperatura ambiente (aproximadamente 295 K), comprimiendo el gas a una presión suficiente.

TABLA 11.5 ■ Temperaturas y presiones críticas de sustancias seleccionadas

Sustancia	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (atm)
Amoníaco, NH ₃	405.6	111.5
Argón, Ar	150.9	48
Dióxido de carbono, CO ₂	304.3	73.0
Sulfuro de hidrógeno, H ₂ S	373.5	88.9
Nitrógeno, N ₂	126.1	33.5
Oxígeno, O ₂	154.4	49.7
Fosfina, PH ₃	324.4	64.5
Propano, CH ₃ CH ₂ CH ₃	370.0	42.0
Agua, H ₂ O	647.6	217.7

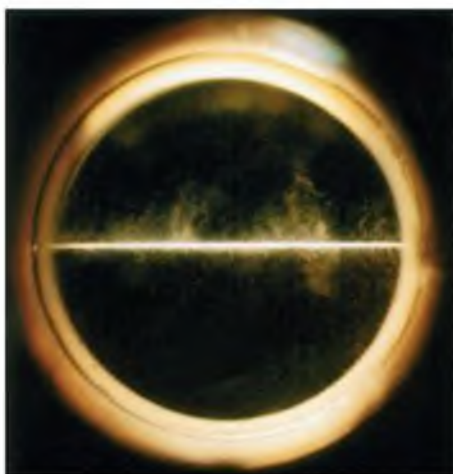
A presiones ordinarias, una sustancia que se encuentra por arriba de su temperatura crítica se comporta como un gas ordinario. Sin embargo, conforme aumenta la presión varios cientos de atmósferas, su carácter cambia. Como en el caso de un gas, la sustancia todavía se expandirá hasta llenar los confines del recipiente que la contiene, pero su densidad se aproximará a la de un líquido (por ejemplo, la temperatura crítica del agua es de 647.6 K, y su presión crítica es de 217.7 atm. A esta temperatura y presión, la densidad del agua es de 0.4 g/mL). Una sustancia a temperaturas y presiones más elevadas que su temperatura y presión críticas se considera más como un *fluido supercrítico* que como un gas.

Como en el caso de los líquidos, los fluidos supercríticos pueden comportarse como disolventes, y disolver una amplia variedad de sustancias. Al utilizar la *extracción mediante fluidos supercríticos*, es posible separar los componentes de una mezcla. El poder disolvente de un fluido supercrítico aumenta conforme aumenta su densidad. Por el contrario, la disminución de su densidad (ya sea disminuyendo la presión o aumentando la temperatura) ocasiona que el fluido supercrítico y el material disuelto se separen. A través de la manipulación adecuada de la presión, la extracción mediante fluidos supercríticos se ha utilizado exitosamente para separar mezclas complejas en la industria química, de alimentos, farmacéutica y de energía. Por ejemplo, el dióxido de carbono su-

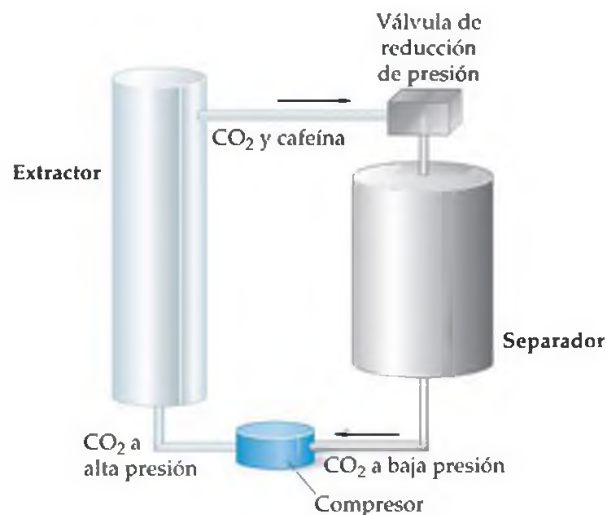
percrítico, no daña el medio ambiente, ya que su disposición de disolvente no presenta problemas y no se producen residuos tóxicos durante el proceso. Además, el CO₂ supercrítico es económico comparado con otros disolventes distintos al agua. La figura 11.20 ▼ muestra una imagen del CO₂ supercrítico.

La figura 11.21 ▼ muestra un diagrama del proceso para eliminar la cafeína de los granos verdes de café a través de la extracción con CO₂ supercrítico; proceso que ha estado en funcionamiento comercial durante varios años. Bajo condiciones de temperatura y presión adecuadas, el CO₂ supercrítico elimina por disolución la cafeína de los granos, pero deja los componentes que le dan sabor y aroma, produciendo café descafeinado. El CO₂ supercrítico ahora también se utiliza como disolvente en el lavado en seco. En 2007, el estado de California prohibió el disolvente para lavado en seco más común, el percloroetileno (Cl₂C=CCl₂), el cual es un contaminante para el ambiente y se sospecha que es carcinógeno. El CO₂ supercrítico es una alternativa más viable.

Ejercicios relacionados: 11.41, 11.42, 11.87.



▲ **Figura 11.20** Fotografía del dióxido de carbono bajo condiciones de temperatura y presión que hacen que sea un fluido supercrítico.

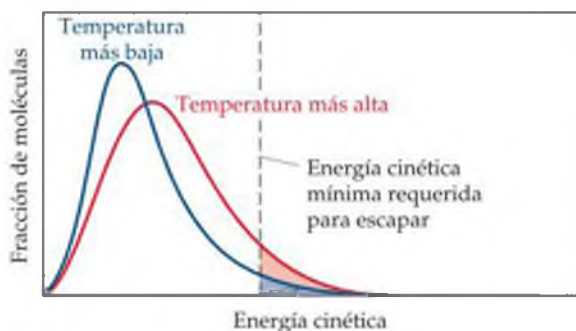


▲ **Figura 11.21** Diagrama de un proceso de extracción mediante un fluido supercrítico. El material por procesar se coloca en el extractor. El material deseado se disuelve en CO₂ supercrítico a alta presión, después se precipita en el separador cuando se reduce la presión del CO₂. El dióxido de carbono entonces se recicla a través del compresor con un nuevo lote de material en el extractor.

11.5 PRESIÓN DE VAPOR

Las moléculas pueden escapar de la superficie de un líquido hacia la fase gaseosa por evaporación. Suponga que realizamos un experimento en el que colocamos una cantidad de etanol (CH₃CH₂OH) en un recipiente cerrado y evacuado, como el de la figura 11.22 ▼. El etanol comenzará a evaporarse con rapidez. Como resultado, la presión ejercida por el vapor que se encuentra en el espacio de arriba del líquido comenzará a aumentar. Después de un corto tiempo, la presión de vapor alcanzará un valor constante, al que llamamos **presión de vapor** de la sustancia.

► **Figura 11.22 Ilustración de la presión de vapor de equilibrio sobre un líquido.** En (a) imaginamos que al inicio no hay moléculas del líquido en la fase gaseosa; hay una presión de vapor de cero en el matraz. En (b), después de alcanzar el equilibrio, la velocidad a la que las moléculas salen de la superficie es igual a la velocidad a la que las moléculas de gas regresan a la fase líquida. Estas velocidades iguales producen una presión de vapor estable que no cambia mientras la temperatura permanece constante.



▲ **Figura 11.23 Efecto de la temperatura sobre la distribución de las energías cinéticas de un líquido.** La distribución de las energías cinéticas de las moléculas de la superficie de un líquido hipotético aparecen a dos temperaturas. Sólo las moléculas más rápidas tienen suficiente energía cinética para escapar del líquido y pasar al vapor, como muestran las áreas sombreadas. A mayor temperatura, mayor es la fracción de moléculas con suficiente energía para escapar del líquido hacia la fase de vapor.

Explicación de la presión de vapor en el nivel molecular

Las moléculas de un líquido se mueven a diferentes velocidades. La figura 11.23 ◀ muestra la distribución de las energías cinéticas de las partículas de la superficie de un líquido a dos temperaturas. Las curvas de distribución son como las que mostramos antes para los gases. ∞ (Sección 10.7) En cualquier instante, algunas de las moléculas de la superficie del líquido poseen suficiente energía cinética para superar las fuerzas de atracción de sus moléculas cercanas y escapar hacia la fase gaseosa. Entre más débiles sean las fuerzas de atracción, mayor será el número de moléculas que podrán escapar y, por lo tanto, la presión de vapor será más elevada.

A cualquier temperatura en particular el movimiento de las moléculas del líquido a la fase gaseosa es continuo. Sin embargo, conforme aumenta el número de moléculas en la fase gaseosa, aumenta la probabilidad de que una molécula de esa fase choque con la superficie del líquido y vuelva a ser capturada por éste, como muestra la figura 11.22(b). Al final, la velocidad a la que las moléculas regresan al líquido es exactamente igual a la velocidad con la que escapan. El número de moléculas en la fase gaseosa entonces alcanza un valor estable, y la presión de vapor en esta etapa se vuelve constante.

A la condición en la que ocurren simultáneamente dos procesos opuestos a la misma velocidad se le conoce como **equilibrio dinámico**, pero en general se le llama simplemente *equilibrio*. Un líquido y su vapor se encuentran en equilibrio dinámico cuando la evaporación y la condensación ocurren a la misma velocidad. Podría parecer que nada sucede en el equilibrio, debido a que no hay un cambio neto en el sistema. De hecho, está sucediendo mucho; las moléculas pasan continuamente del estado líquido al gaseoso, y del estado gaseoso al líquido. Todos los equilibrios entre diferentes estados de la materia poseen este carácter dinámico. *La presión de vapor de un líquido es la presión ejercida por su vapor cuando los estados líquido y de vapor se encuentran en equilibrio dinámico.*

Volatilidad, presión de vapor y temperatura

Cuando ocurre una vaporización en un recipiente abierto, como sucede cuando el agua se evapora de un tazón, el vapor se dispersa alejándose del líquido; muy poco, o nada, es recapturado a la superficie del líquido. El equilibrio nunca se establece, y el vapor continúa formándose hasta que el líquido se evapora a sequedad. Las sustancias con una presión de vapor elevada (como la gasolina) se evaporan más rápidamente que las sustancias con una presión de vapor baja (como el aceite para automóviles). Se dice que los líquidos que se evaporan rápidamente son **volátiles**.

El agua caliente se evapora más rápidamente que el agua fría, ya que la presión de vapor aumenta con el aumento de la temperatura. En la figura 11.23 vemos este efecto: conforme aumenta la temperatura de un líquido, las moléculas se mueven con más energía y una fracción mayor puede, por lo tanto, escapar más fácilmente de sus moléculas cercanas. La figura 11.24 ► muestra la variación en la presión de vapor con respecto a la temperatura, en el caso de cuatro sustancias comunes que difieren mucho en volatilidad. Observe que la presión de vapor en todos los casos aumenta de forma no lineal cuando la temperatura aumenta.

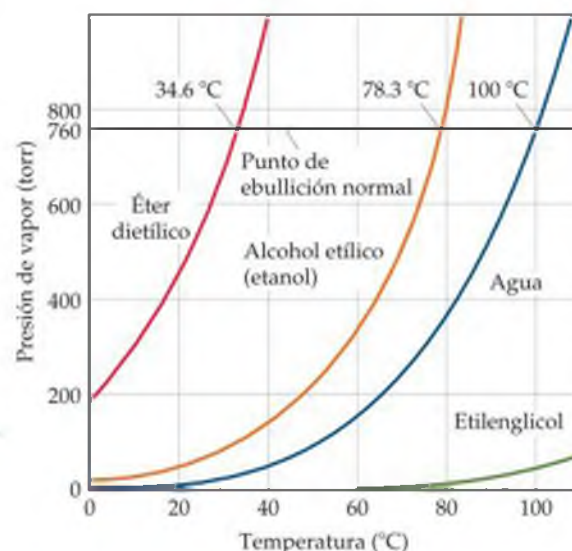
PIÉNSELO UN POCO

¿Qué compuesto piensa que sería más volátil a 25 °C, el C, CCl_4 o CBr_4 ?

Presión de vapor y punto de ebullición

Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido. En este punto se forman burbujas de vapor dentro del líquido. La temperatura a la que un líquido dado hierve aumenta cuando se incrementa la presión externa. El punto de ebullición de un líquido a 1 atm (o 760 torr) de presión se conoce como **punto de ebullición normal**. En la figura 11.24 vemos que el punto de ebullición normal del agua es 100 °C.

El punto de ebullición es importante para muchos procesos que involucran el calentamiento de los líquidos, incluyendo el cocinar. El tiempo requerido para cocinar alimentos depende de la temperatura. Siempre que haya agua presente, la temperatura máxima del alimento que se está cocinando es el punto de ebullición del agua. Las ollas de presión funcionan permitiendo que el vapor escape sólo cuando éste excede una presión predeterminada; la presión sobre el agua puede por lo tanto rebasar la presión atmosférica. Una presión mayor ocasiona que el agua hierva a una temperatura más elevada, lo que permite que los alimentos se calienten más y se cuezan más rápido. El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica por qué se necesita más tiempo para cocinar alimentos en lugares más elevados que en el nivel del mar. La presión atmosférica es más baja a altitudes más altas, por lo que el agua hierve a una temperatura más baja, y por lo general se necesita más tiempo para cocer los alimentos.



▲ **Figura 11.24** Presión de vapor de cuatro líquidos comunes como una función de la temperatura. La temperatura a la que la presión de vapor es 760 torr es el punto de ebullición normal de cada líquido.

■ EJERCICIO RESUELTO 11.5 Relacionar el punto de ebullición con la presión de vapor

Utilice la figura 11.24 para estimar el punto de ebullición del éter dietílico bajo una presión externa de 0.80 atm.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide leer una gráfica de presión de vapor en función de la temperatura para determinar el punto de ebullición de una sustancia a una presión en particular. El punto de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión externa.

Estrategia: Debemos convertir 0.80 atm a torr, debido a que ésta es la escala de presión de la gráfica. Estimamos la posición de esa presión en la gráfica, la recorremos horizontalmente hacia la curva de presión de vapor, y después bajamos verticalmente por la curva para estimar la temperatura.

Resolución: La presión es igual a $(0.80 \text{ atm})(760 \text{ torr/atm}) = 610 \text{ torr}$. En la figura 11.24 vemos que ese punto de ebullición a esta presión es de aproximadamente 27 °C, la cual se acerca a la temperatura ambiente.

Comentario: Podemos hacer que un matraz con éter dietílico hierva a temperatura ambiente utilizando una bomba de vacío para disminuir la presión sobre el líquido a aproximadamente 0.8 atm.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿A qué presión externa el etanol tendrá un punto de ebullición de 60 °C?

Respuesta: Aproximadamente a 340 torr (0.45 atm).

Un panorama detallado

LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Tal vez haya observado que las gráficas de la variación de la presión de vapor con respecto a la temperatura que se muestran en la figura 11.24 tienen formas distintas: cada una de las curvas aumenta marcadamente hacia una presión de vapor más elevada cuando la temperatura aumenta. La relación entre la presión de vapor y la temperatura está dada por una ecuación llamada *ecuación de Clausius-Clapeyron*:

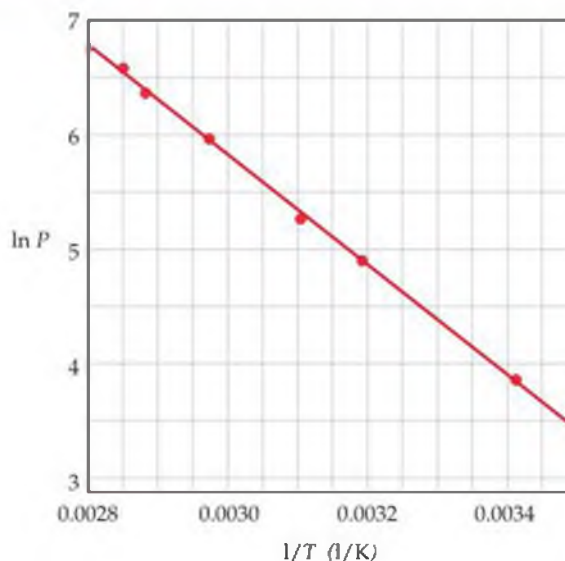
$$\ln P = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C \quad [11.1]$$

En esta ecuación, P es la presión de vapor, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización molar y C es una constante. La ecuación de Clausius-Clapeyron predice que una gráfica de $\ln P$ en función de $1/T$ debe dar una línea recta con una pendiente igual a $-\Delta H_{\text{vap}}/R$. Por lo tanto, podemos utilizar dicha gráfica para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia, de la siguiente forma:

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\text{pendiente} \times R$$

Como un ejemplo de la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, los datos de la presión de vapor del etanol mostrados en la figura 11.24 aparecen graficados como $\ln P$ en función de $1/T$ en la figura 11.25. Los datos están en una línea recta con una pendiente negativa. Utilizamos la pendiente de la línea para determinar el ΔH_{vap} del etanol. También podemos extrapolar la línea para obtener los valores de la presión de vapor del etanol a temperaturas por arriba y por debajo del intervalo de temperatura del que tenemos datos.

Ejercicios relacionados: 11.89, 11.90, 11.91.



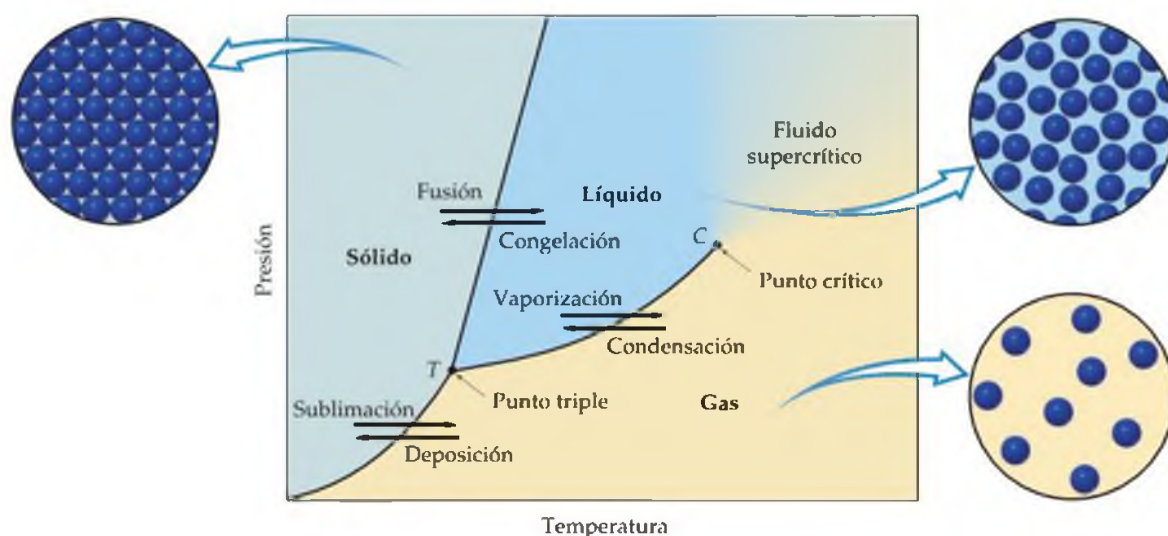
▲ **Figura 11.25** Gráfica lineal de los datos correspondientes a la presión de vapor del etanol. La ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 11.1, indica que una gráfica de $\ln P$ en función de $1/T$ da una línea recta cuya pendiente es igual a $-\Delta H_{\text{vap}}/R$. La pendiente de esta línea da un $\Delta H_{\text{vap}} = 38.56 \text{ kJ/mol}$.

11.6 DIAGRAMAS DE FASES

El equilibrio entre un líquido y su vapor no es el único equilibrio dinámico que puede existir entre los estados de la materia. Bajo condiciones adecuadas de temperatura y presión, un sólido puede estar en equilibrio con su estado líquido o incluso con su estado de vapor. Un **diagrama de fases** es una forma gráfica de resumir las condiciones en las cuales existen equilibrios entre los diferentes estados de la materia. Tales diagramas también nos permiten predecir la fase de una sustancia que es estable a cualquier temperatura y presión dadas.

La forma general de un diagrama de fases de una sustancia que puede existir en cualquiera de las tres fases de la materia se muestra en la figura 11.26. El diagrama es una gráfica bidimensional, con la presión y la temperatura como ejes. Contiene tres curvas importantes, cada una de las cuales representa las condiciones de temperatura y presión a las cuales las diferentes fases pueden coexistir en equilibrio. La única sustancia presente en el sistema es aquella cuyo diagrama de fases se está considerando. La presión que aparece en el diagrama es la presión aplicada al sistema o la presión generada por la sustancia misma. Las curvas pueden describirse de la siguiente forma:

1. La línea de T a C es la curva de presión de vapor del líquido. Ésta representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. El punto sobre esta curva donde la presión de vapor es de 1 atm, es el punto de ebullición normal de la sustancia. La curva de presión de vapor termina en el **punto crítico** (C), el cual se encuentra en la temperatura y presión críticas de la sustancia. Más allá del punto crítico las fases líquida y gaseosa no se pueden distinguir una de otra, y el estado de la sustancia es el de un **fluido supercrítico**.



▲ **Figura 11.26** Diagrama de fases para un sistema de tres fases.

En este diagrama genérico, la sustancia bajo investigación puede existir como un sólido, un líquido o un gas, de acuerdo con la presión y la temperatura. Más allá del punto crítico (C), no se puede distinguir al líquido del gas, y la sustancia es un fluido supercrítico.

- La línea que separa a la fase sólida de la fase gaseosa representa el cambio en la presión de vapor del sólido cuando se sublima a diferentes temperaturas.
- La línea que separa a la fase sólida de la fase líquida corresponde al cambio en el punto de fusión del sólido cuando la presión aumenta. Esta línea por lo regular tiene una pendiente que se inclina ligeramente hacia la derecha conforme aumenta la presión, debido a que para la mayoría de las sustancias la forma sólida es más densa que la forma líquida. Un aumento en la presión por lo general favorece a la fase sólida más compacta; entonces, se necesitan temperaturas más elevadas para fundir al sólido a presiones elevadas. El *punto de fusión* de una sustancia es idéntico a su *punto de congelación*. Éstos sólo difieren en la dirección desde la cual nos aproximamos al cambio de fase. El punto de fusión a 1 atm es el **punto de fusión normal**.

El punto T, en donde se intersecan las tres curvas, se conoce como **punto triple**. Las tres fases se encuentran en equilibrio a esta temperatura y presión. Cualquier otro punto sobre las tres curvas representa el equilibrio entre dos fases. Cualquier punto sobre el diagrama, que no cae sobre una línea corresponde a condiciones bajo las cuales sólo está presente una fase. Por ejemplo, la fase gaseosa es estable a presiones bajas y temperaturas altas, mientras que la fase sólida es estable a temperaturas bajas y presiones altas. Los líquidos son estables en la región que se encuentra entre las otras dos.

PIÉNSELO UN POCO

En un diagrama de fases, ¿de qué manera la línea que representa la ebullición es por lo general una pendiente, y por qué?

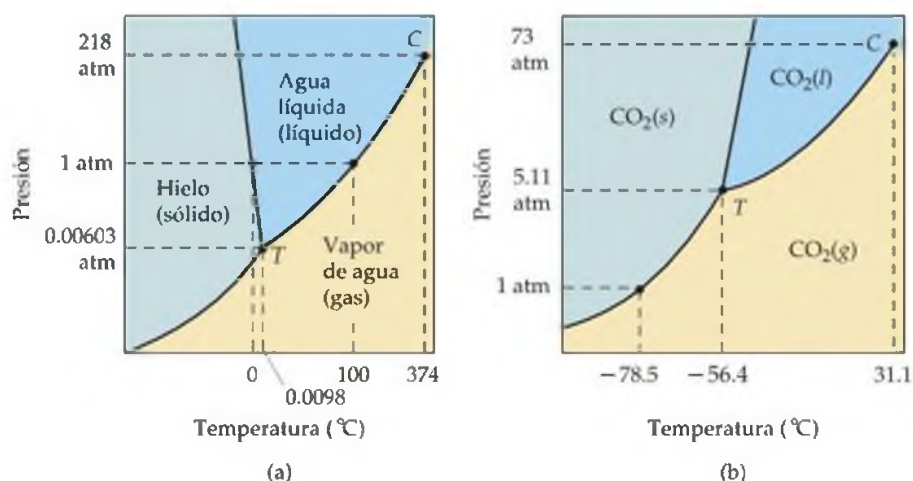
Diagramas de fases del H₂O y el CO₂

La figura 11.27 ▼ muestra los diagramas de fase del H₂O y el CO₂. La línea de equilibrio sólido-líquido (punto de fusión) del CO₂ sigue el comportamiento típico; se inclina hacia la derecha cuando aumenta la presión, lo que indica que su punto de fusión aumenta cuando la presión aumenta. En contraste, la línea del punto de fusión del H₂O es atípica, ya que se inclina hacia la izquierda cuando la presión aumenta, lo que indica que en el caso del agua, el punto de fusión *disminuye* cuando aumenta la presión. Como vimos en la figura 11.11, el agua se encuentra entre las pocas sustancias cuya forma líquida es más compacta que su forma sólida.

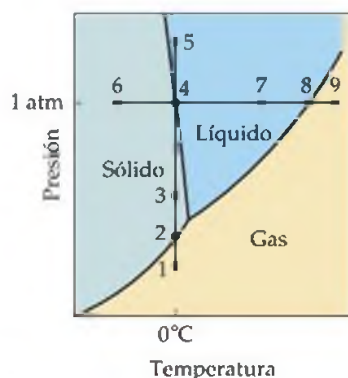
∞ (Sección 11.2)

El punto triple del H₂O (0.0098 °C y 0.00603 atm) se encuentra a una presión mucho más baja que el del CO₂ (-56.4 °C y 5.11 atm). Para que el CO₂ exista en forma líquida, la presión debe exceder las 5.11 atm. Como consecuencia, el CO₂ sólido no se funde, pero se sublima cuando es calentado a 1 atm. Por lo anterior, el

► **Figura 11.27 Diagramas de fases del H_2O y CO_2 .** Los ejes no están dibujados a escala en ninguno de los casos. En (a), para el agua, observe el punto triple T a 0.0098°C y 0.00603 atm , el punto de fusión normal (o de congelación) a 0°C y 1 atm , el punto de ebullición normal de 100°C a 1 atm y el punto crítico C (374.4°C y 217.7 atm). En (b), para el dióxido de carbono, observe el punto triple T a -56.4°C y 5.11 atm , el punto de sublimación normal de -78.5°C a 1 atm y el punto crítico C (31.1°C y 73.0 atm).



CO_2 no tiene un punto de fusión normal; en su lugar, tiene un punto de sublimación normal, -78.5°C . Como el CO_2 se sublima en lugar de fundirse cuando absorbe energía bajo condiciones ordinarias de presión, el CO_2 sólido (hielo seco) es un buen refrigerante. Sin embargo, para que el agua (hielo) se sublime, su presión de vapor debe estar por debajo de las 0.00603 atm . Los alimentos se “secan por congelación” (lío-filización), colocando los alimentos congelados en una cámara de baja presión (por debajo de las 0.00603 atm), para que el hielo que contienen se sublime.



▲ **Figura 11.28 Diagrama de fases del H_2O .**

■ EJERCICIO RESUELTO 11.6 Interpretación de un diagrama de fases

Consulte la figura 11.28 ◀ y describa todos los cambios en las fases presentes cuando el H_2O (a) se mantiene a 0°C mientras la presión aumenta desde el punto 1 al punto 5 (línea vertical), (b) se mantiene a 1.00 atm mientras la temperatura aumenta desde el punto 6 hasta el punto 9 (línea horizontal).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide utilizar el diagrama de fases proporcionado para deducir qué cambios de fase podrían ocurrir cuando se realizan cambios específicos en la temperatura y presión.

Estrategia: Dibuje la trayectoria indicada sobre el diagrama de fases, y observe las fases y los cambios de fase que ocurren.

Resolución:

(a) En el punto 1, el H_2O existe totalmente como vapor. En el punto 2, hay un equilibrio sólido-vapor. Por arriba de esa presión, en el punto 3, toda el H_2O se convierte en sólido. En el punto 4, parte del sólido se funde y se establece el equilibrio entre el sólido y el líquido. A presiones aún más elevadas toda el H_2O se funde, por lo que sólo la fase líquida está presente en el punto 5.

(b) En el punto 6, el H_2O existe completamente como sólido. Cuando la temperatura alcanza el punto 4, el sólido comienza a fundirse y se establece el equilibrio entre las fases sólida y líquida. A temperaturas todavía más elevadas, punto 7, el sólido se ha convertido por completo en líquido. En el punto 8 hay un equilibrio entre el líquido y el vapor. Si continúa el calentamiento hasta el punto 9, el H_2O se convierte totalmente a la fase de vapor.

Comprobación: Las fases indicadas y los cambios de fases son consistentes con lo que sabemos de las propiedades del agua.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

De acuerdo con la figura 11.27(b), describa lo que ocurre cuando se aplican los siguientes cambios a una muestra de CO_2 : (a) la presión aumenta de 1 a 60 atm a una temperatura constante de -60°C ; (b) la temperatura aumenta de -60 a -20°C a una presión constante de 60 atm .

Respuestas: (a) $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{s})$; (b) $\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{l})$.

11.7 ESTRUCTURAS DE LOS SÓLIDOS

En lo que resta del capítulo nos enfocaremos en cómo se relacionan las propiedades de los sólidos con sus estructuras y enlaces. Los sólidos pueden ser cristalinos o amorfos (no cristalinos). En un **sólido cristalino** los átomos, iones o moléculas se encuentran ordenados en arreglos tridimensionales bien definidos. Estos sólidos



(a) Pirita (el oro de los tontos)



(b) Fluorita



(c) Amatista

tienen por lo regular superficies planas, o caras, que forman ángulos definidos entre una y otra. Las pilas ordenadas de partículas que producen estas caras también ocasionan que los sólidos tengan formas muy regulares (Figura 11.29▲). El cuarzo y el diamante son sólidos cristalinos.

Un **sólido amorfo** (del griego “sin forma”) es un sólido cuyas partículas no tienen una estructura ordenada. Estos sólidos carecen de caras y formas bien definidas. Muchos sólidos amorfos son mezclas de partículas que no se apilan bien. Casi todos los demás están compuestos por moléculas grandes y complejas. Algunos sólidos amorfos conocidos son el hule y el vidrio.

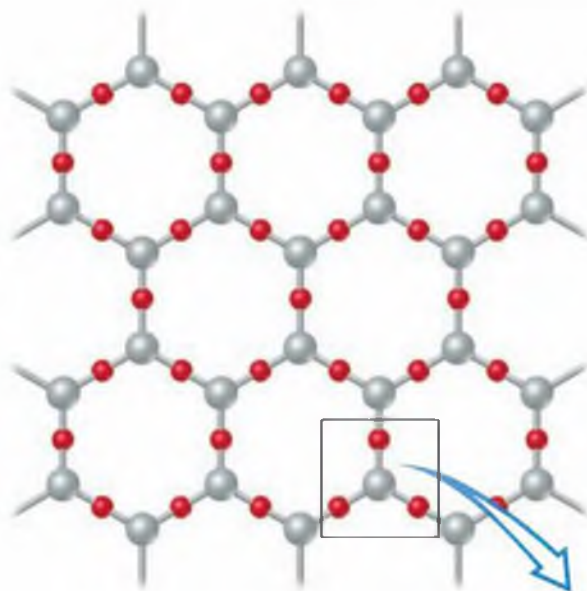
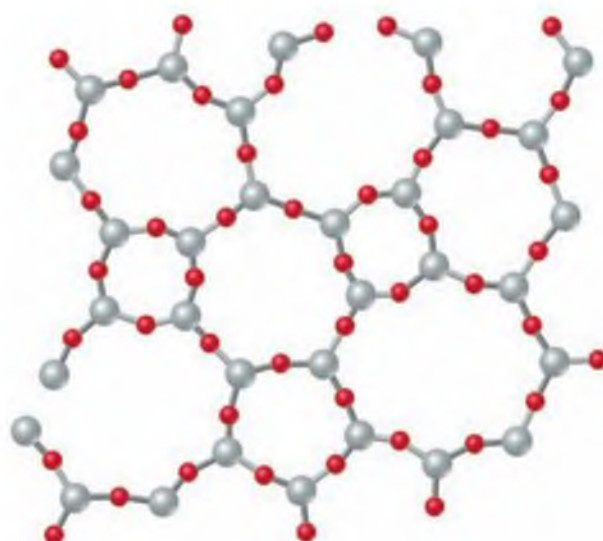
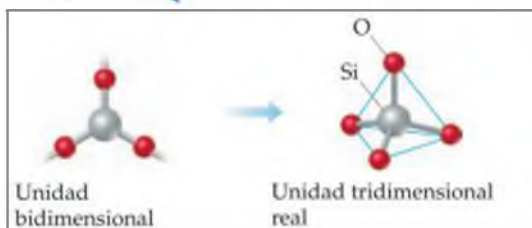
El cuarzo (SiO_2) es un sólido cristalino con una estructura tridimensional como la que muestra la figura 11.30(a)▼. Cuando el cuarzo se funde (aproximadamente a 1600°C), se vuelve un líquido viscoso y pegajoso. Aunque la red silicio-oxígeno permanece casi intacta, muchos enlaces $\text{Si}-\text{O}$ se rompen, y el orden rígido del cuarzo se pierde. Si el material fundido se enfría rápido, los átomos no podrán regresar a un arreglo ordenado. Como resultado se forma un sólido amorfo conocido como vidrio de cuarzo o vidrio de sílice [Figura 11.30(b)].

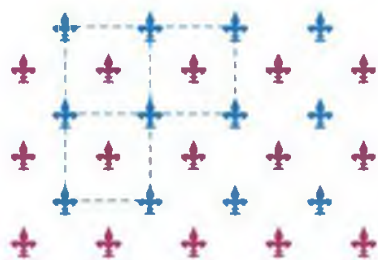
▲ Figura 11.29 Sólidos cristalinos.

Estos sólidos adoptan una variedad de formas y colores: (a) pirita (el oro de los tontos), (b) fluorita, (c) amatista.

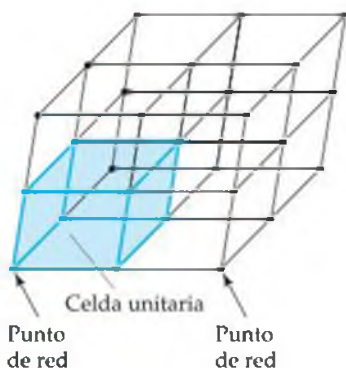
▼ Figura 11.30 Comparaciones esquemáticas de (a) SiO_2 cristalino (cuarzo) y (b) SiO_2 amorfo (vidrio de cuarzo).

Las estructuras son en realidad tridimensionales y no planas como se dibujó aquí. La unidad bidimensional que se muestra como bloque de construcción básico de la estructura (silicio y tres oxígenos) en realidad tiene cuatro oxígenos, el cuarto sale del plano del papel y puede enlazarse con otros átomos de silicio; también se muestra el bloque de construcción tridimensional real.

(a) SiO_2 cristalino(b) SiO_2 amorfo



▲ **Figura 11.31** Analogía bidimensional de una red y su celda unitaria. El diseño del papel tapiz muestra un patrón de repetición característico. Cada cuadro punteado azul indica una celda unitaria del patrón. La celda unitaria igualmente podría haber sido seleccionada con figuras rojas en las esquinas.



▲ **Figura 11.32** Parte de una red cristalina sencilla y su celda unitaria asociada. Una red es un arreglo de puntos que definen las posiciones de las partículas de un sólido cristalino. Cada punto de red representa un entorno idéntico en el sólido. Los puntos aquí se muestran conectados por líneas para ayudarnos a reflejar el carácter tridimensional de la red y para ayudarnos a ver la celda unitaria.

Debido a que las partículas de un sólido amorfo carecen de cualquier orden de largo alcance, las fuerzas intermoleculares varían en intensidad de un punto a otro de una muestra. Por lo tanto, los sólidos amorfos no se funden a temperaturas específicas. En cambio, se ablandan en cierto intervalo de temperatura conforme se superan las fuerzas intermoleculares de distintas intensidades. En contraste, un sólido cristalino, se funde a una temperatura específica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la diferencia general entre el comportamiento de un sólido cristalino y un sólido amorfo cuando se funden?

Celdas unitarias

El orden característico de los sólidos cristalinos nos permite tener la imagen de un cristal completo con tan sólo observar una pequeña parte de éste. Podemos imaginar al sólido como si estuviera formado por bloques de construcción idénticos apilados, como cuando se apilan filas de ladrillos individuales “idénticos” para formar una pared. La unidad de repetición de un sólido, el “ladrillo” cristalino, se conoce como **celda unitaria**. Un sencillo ejemplo bidimensional aparece en la hoja de papel tapiz que se muestra en la figura 11.31 ◀. Hay varias formas de elegir una celda unitaria, pero la elección es en general la celda unitaria más pequeña que muestra con claridad las características simétricas de todo el patrón.

Un sólido cristalino puede representarse por medio de un arreglo tridimensional de puntos conocidos como **red cristalina**. Cada punto de la red se conoce como **punto de red**, y representa un entorno idéntico dentro del sólido. La red cristalina es en efecto un andamiaje abstracto de la estructura cristalina. Podemos imaginar la formación de la estructura cristalina completa acomodando una y otra vez el contenido de la celda unitaria sobre la red cristalina. En el caso más sencillo, la estructura cristalina consistiría en átomos idénticos, y cada uno estaría centrado en un punto de red. Éste es el caso de la mayoría de los metales.

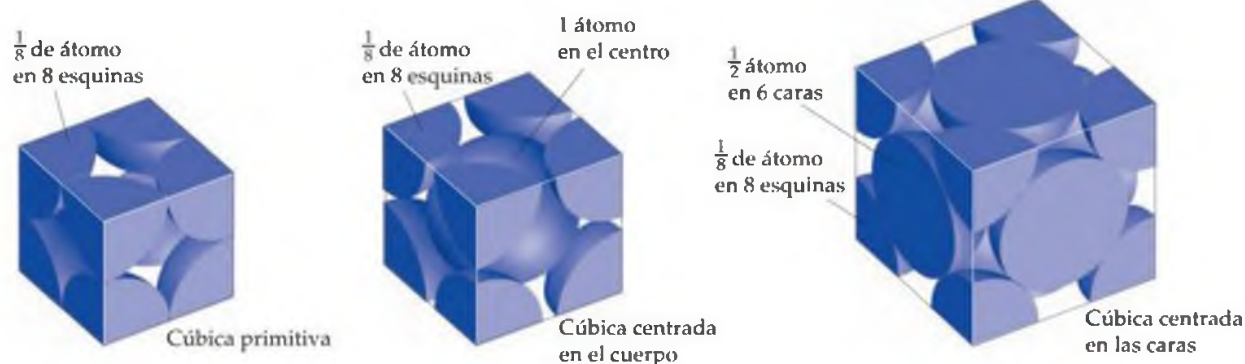
La figura 11.32 ◀ muestra una red cristalina y su celda unitaria asociada. En general, las celdas unitarias son paralelepípedos (figuras con seis lados, cuyas caras son paralelogramos). Cada celda unitaria puede describirse mediante las longitudes de las aristas de la celda y por los ángulos entre estas aristas. Siete tipos básicos de celdas unitarias pueden describir las redes de todos los compuestos cristalinos. El más sencillo de estos tipos es la celda unitaria cúbica, en la que todos los lados son iguales en longitud y todos los ángulos son de 90°.

La figura 11.33 ▼ ilustra tres tipos de celdas unitarias cúbicas. Cuando los puntos de red se encuentran sólo en las esquinas, a la celda unitaria se le llama **cúbica primitiva** (o **cúbica simple**). Cuando un punto de red se encuentra en el centro de la celda unitaria, la celda es **cúbica centrada en el cuerpo**. Cuando la celda tiene puntos de red en el centro de cada cara, así como en cada esquina, es **cúbica centrada en las caras**.

Las estructuras cristalinas más sencillas son celdas unitarias cúbicas con un solo átomo centrado en cada punto de red. La mayoría de los metales tienen tales estructuras. Por ejemplo, el níquel tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras, mientras que el sodio tiene una cúbica centrada en el cuerpo. La figura 11.34 ► muestra cómo los átomos llenan las celdas unitarias cúbicas. Observe que los áto-



▲ **Figura 11.33** Los tres tipos de celdas unitarias que se encuentran en redes cúbicas. Por razones de claridad, las esferas de las esquinas son rojas y las centradas en el cuerpo y las centradas en las caras son amarillas. Cada esfera representa un punto de red (un entorno idéntico en el sólido).



mos de las esquinas y las caras no se encuentran completamente dentro de la celda unitaria. En cambio, estos átomos son compartidos entre celdas unitarias. Como un ejemplo, veamos la estructura cúbica primitiva de la figura 11.34. En un sólido real, esta estructura cúbica primitiva tiene otras celdas unitarias cúbicas primitivas cerca de ella en todas direcciones, por arriba y por debajo de ésta. Si observa cualquier esquina de la celda unitaria cúbica primitiva, verá que está compartida por 8 celdas unitarias. Por lo tanto, en una celda individual como éstas, cada esquina contiene sólo un octavo de un átomo. Como un cubo tiene ocho esquinas, cada celda unitaria cúbica primitiva tiene un total de $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo. De forma similar, cada una de las celdas unitarias cúbicas centradas en el cuerpo que aparecen en la figura 11.34 contiene dos átomos ($\frac{1}{8} \times 8 = 1$ de las esquinas, y 1 completamente en el interior del cubo). Dos celdas unitarias comparten de manera equitativa los átomos que se encuentran en las caras de una celda unitaria cúbica centrada en las caras, por lo que sólo la mitad de un átomo pertenece a cada celda unitaria. Por lo tanto, el número total de átomos de la celda unitaria cúbica centrada en las caras que aparece en la figura 11.34, es cuatro (es decir, $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ de las esquinas y $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ de las caras). La tabla 11.6 resume la fracción de un átomo que ocupa una celda unitaria cuando los átomos son compartidos entre las celdas unitarias.

▲ **Figura 11.34 Vista compacta de celdas unitarias cúbicas.** Sólo se muestra la porción de cada átomo que pertenece a la celda unitaria.

TABLA 11.6 Fracción de un átomo que ocupa una celda unitaria en varias posiciones de la celda unitaria

Posición en la celda unitaria	Fracción en la celda unitaria
Centro	1
Cara	$\frac{1}{2}$
Arista	$\frac{1}{4}$
Esquina	$\frac{1}{8}$

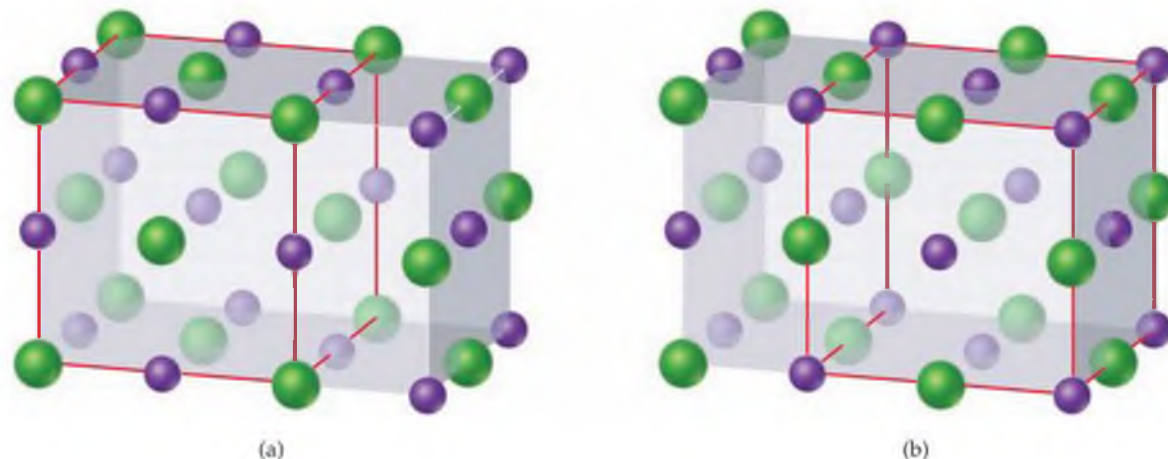
PIÉNSELO UN POCO

Si sabe las dimensiones de la celda unitaria de un sólido, el número de átomos por celda unitaria y la masa de los átomos, muestre cómo puede calcular la densidad del sólido.

La estructura cristalina del cloruro de sodio

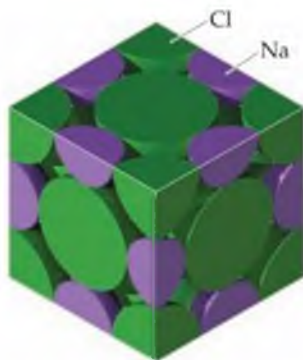
En el caso de la estructura cristalina del NaCl (Figura 11.35▼) podemos centrar los iones Na^+ o los iones Cl^- en los puntos de red de una celda unitaria cúbica centrada en las caras. De este modo podemos describir la estructura como cúbica centrada en las caras.

▼ **Figura 11.35 Dos formas de definir la celda unitaria del NaCl.** Una representación de una red cristalina de NaCl puede mostrar (a) iones Cl^- (esferas verdes) o (b) iones Na^+ (esferas moradas) en los puntos de red de la celda unitaria. En ambos casos, las líneas rojas definen la celda unitaria. Ambas opciones de celda unitaria son aceptables; ambas tienen el mismo volumen, y en ambos casos los puntos idénticos están acomodados de forma cúbica centrada en las caras.



► Figura 11.36**Tamaño relativo de los iones de una celda unitaria de NaCl.**

Como en la figura 11.35, el color morado representa a los iones Na^+ y el color verde a los iones Cl^- . Sólo porciones de la mayoría de los iones se encuentran dentro de los límites de la celda unitaria sencilla.



En la figura 11.35, los iones Na^+ y Cl^- se han separado para que la simetría de la estructura pueda apreciarse con más claridad. En esta representación no ponemos atención a los tamaños relativos de los iones. Por otra parte, la representación de la figura 11.36 ◀ muestra los tamaños relativos de los iones y cómo llenan la celda unitaria. Observe que otras celdas unitarias comparten las partículas de las esquinas, aristas y caras.

La relación total catión-anión de una celda unitaria debe ser la misma en todo el cristal. Por lo tanto, dentro de la celda unitaria de NaCl debe haber un número igual de iones Na^+ y Cl^- . De forma similar, la celda unitaria del CaCl_2 tendría un ion Ca^{2+} por cada dos iones Cl^- , y así sucesivamente.

EJERCICIO RESUELTO 11.7 | Determinar el contenido de una celda unitaria

Determine el número neto de iones Na^+ y Cl^- de la celda unitaria NaCl (Figura 11.36).

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos sumar los diversos elementos que contribuyen para determinar el número de iones Na^+ y Cl^- dentro de la celda unitaria.

Estrategia: Para encontrar el número total de iones de cada tipo, debemos identificar las diferentes posiciones dentro de la celda unitaria y determinar la fracción del ion que se encuentra dentro de los límites de la celda.

Resolución: Hay un cuarto de un Na^+ en cada arista, un Na^+ entero en el centro del cubo (consulte también la figura 11.35), un octavo de un Cl^- en cada esquina y un medio de un Cl^- en cada cara. Entonces, tenemos lo siguiente:

$$\text{Na}^+: \left(\frac{1}{4} \text{Na}^+ \text{ por arista}\right)(12 \text{ aristas}) = 3 \text{Na}^+$$

$$(1 \text{Na}^+ \text{ por centro})(1 \text{ centro}) = 1 \text{Na}^+$$

$$\text{Cl}^-: \left(\frac{1}{8} \text{Cl}^- \text{ por esquina}\right)(8 \text{ esquinas}) = 1 \text{Cl}^-$$

$$\left(\frac{1}{2} \text{Cl}^- \text{ por cara}\right)(6 \text{ caras}) = 3 \text{Cl}^-$$

$$4 \text{Na}^+ \text{ y } 4 \text{Cl}^-$$

Por lo tanto, la celda unitaria contiene

Comprobación: Debido a que los iones Cl^- individuales forman una red cúbica centrada en las caras [vea la figura 11.35(a)], al igual que los iones Na^+ [vea la figura 11.35(b)], esperaríamos que hubiera cuatro iones de cada tipo en la celda unitaria. Más importante aún es que la presencia de cantidades iguales de los dos iones concuerda con la estequiometría del compuesto:

$$1 \text{Na}^+ \text{ por cada } \text{Cl}^-$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El elemento hierro cristaliza en una forma llamada α -hierro, la cual tiene una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. ¿Cuántos átomos de hierro se encuentran en la celda unitaria?

Respuesta: Dos.

EJERCICIO RESUELTO 11.8 | Uso del contenido y dimensiones de una celda unitaria para calcular la densidad

El arreglo geométrico de los iones en los cristales de LiF es el mismo que en los de NaCl. La celda unitaria del LiF mide 4.02 Å por arista. Calcule la densidad del LiF.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide que calculemos la densidad del LiF a partir del tamaño de la celda unitaria.

Estrategia: La densidad es masa por volumen, y esto es cierto en el nivel de celdas unitarias como en niveles más grandes. Debemos determinar el número de unidades formulares de LiF dentro de la celda unitaria. A partir de eso podemos calcular la masa total dentro de la celda unitaria. Debido a que conocemos la masa y podemos calcular el volumen de la celda unitaria, podemos entonces calcular la densidad.

Resolución: El arreglo de los iones en el LiF es el mismo que en el NaCl (Ejercicio resuelto 11.7), por lo que una celda unitaria de LiF contiene

$$4 \text{ iones Li}^+ \text{ y } 4 \text{ iones F}^-$$

La densidad es masa por unidad de volumen. Por lo tanto, calculamos la densidad del LiF a partir de la masa contenida en una celda unitaria y del volumen de dicha celda. La masa contenida en una celda unitaria es

$$4(6.94 \text{ uma}) + 4(19.0 \text{ uma}) = 103.8 \text{ uma}$$

El volumen de un cubo de longitud a por arista es a^3 , por lo que el volumen de la celda unitaria es $(4.02 \text{ \AA})^3$. Ahora podemos calcular la densidad, y convertirla a unidades comunes de g/cm^3 :

$$\text{Densidad} = \frac{(103.8 \text{ uma})}{(4.02 \text{ \AA})^3} \left(\frac{1 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23} \text{ uma}} \right) \left(\frac{1 \text{ \AA}}{10^{-8} \text{ cm}} \right)^3 = 2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$$

Comprobación: Este valor concuerda con el que encontramos por medio de mediciones de densidad sencillas, $2.640 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 20°C . El tamaño y contenido de la celda unitaria son consistentes con la densidad macroscópica de la sustancia.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo de una forma cristalina dada del hierro mide $2.8664 \text{ \AA}$ por lado. Calcule la densidad de esta forma del hierro.

Respuesta: $7.8753 \text{ g}/\text{cm}^3$.

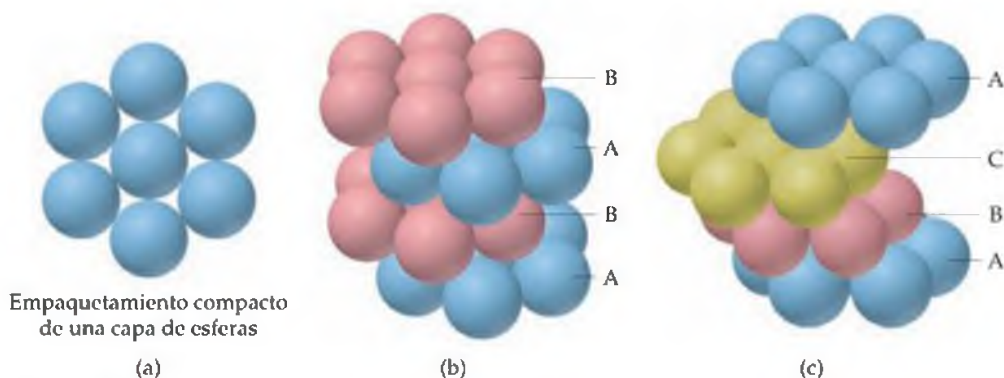
Empaquetamiento compacto de esferas

Las estructuras adoptadas por los sólidos cristalinos son aquellas que permiten que las partículas tengan un contacto más cercano para incrementar al máximo las fuerzas de atracción entre ellas. En muchos casos, las partículas que forman los sólidos son esféricas o casi esféricas. Éste es el caso de los átomos de los sólidos metálicos. Por lo tanto resulta ilustrativo considerar la manera en que las esferas de igual tamaño pueden empaquetarse más eficientemente (es decir, con la mínima cantidad de espacio vacío).

El arreglo más eficiente de una capa de esferas de igual tamaño aparece en la figura 11.37(a)▼. Cada esfera está rodeada por otras seis en la capa. Una segunda capa de esferas puede colocarse en las depresiones de la primera capa, arriba de ella. Después puede colocarse una tercera capa por arriba de la segunda, con las esferas situadas en las depresiones de la segunda capa. Sin embargo, hay dos tipos de depresiones en esta tercera capa, y dan como resultado estructuras diferentes, como muestra la figura 11.37(b) y (c).

Si las esferas de la tercera capa se colocan en línea con las de la primera capa, como vemos en la figura 11.37(b), la estructura se conoce como **empaquetamiento compacto hexagonal**. La tercera capa repite la primera capa, la cuarta repite la segunda, y así sucesivamente, lo que da una secuencia de capas que indicamos como ABAB.

Sin embargo, las esferas de la tercera capa pueden colocarse de tal forma que no se sitúen arriba de las esferas de la primera capa. La estructura resultante, la cual apreciamos en la figura 11.37(c), se conoce como **empaquetamiento compacto cúbico**. En este caso es la cuarta capa la que repite la primera capa, y la secuencia de las capas es ABCA. Aunque no podemos verla en la figura 11.37(c), la celda unitaria de la estructura de empaquetamiento compacto cúbico es cúbica centrada en las caras.



▲ **Figura 11.37** Empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño.

(a) Empaquetamiento compacto de una sola capa de esferas de igual tamaño. (b) En la estructura de empaquetamiento compacto hexagonal, los átomos de la tercera capa se encuentran directamente sobre los de la primera capa. El orden de las capas es ABAB. (c) En la estructura de empaquetamiento compacto cúbico los átomos de la tercera capa no se encuentran sobre los de la primera capa. En cambio, están desplazados ligeramente, y es la cuarta capa la que se encuentra directamente sobre la primera. Por lo tanto, el orden de las capas es ABCA.

En ambas estructuras de empaquetamiento compacto, cada esfera tiene 12 vecinas más cercanas equidistantes: seis en un plano, tres arriba de ese plano y tres por debajo. Decimos que cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12. El número de coordinación es el número de partículas que rodean inmediatamente a una partícula de la estructura cristalina. En ambos tipos de empaquetamiento compacto, las esferas ocupan el 74% del volumen total de la estructura; 26% es espacio vacío entre las esferas. Por comparación, cada esfera de la estructura cúbica centrada en el cuerpo tiene un número de coordinación de 8, y sólo 68% del espacio está ocupado. En la estructura cúbica primitiva el número de coordinación es 6, y sólo 52% del espacio está ocupado.

Cuando las esferas de tamaño diferente se empaquetan en una red, las partículas más grandes en ocasiones adoptan uno de los arreglos de empaquetamiento compacto, y las partículas más pequeñas ocupan los huecos entre las esferas grandes. Por ejemplo, en el caso del Li_2O los iones óxido O^{2-} son más grandes y adoptan una estructura de empaquetamiento compacto, y los iones Li^+ que son más pequeños ocupan cavidades pequeñas que existen entre los iones óxido.



PIÉNSELO UN POCO

De acuerdo con la información proporcionada arriba sobre las estructuras de empaquetamiento compacto y las estructuras con celdas unitarias cúbicas, ¿qué relación cualitativa existe entre los números de coordinación y las eficiencias de empaquetamiento?

11.8 ENLACES EN LOS SÓLIDOS

Las propiedades físicas de los sólidos cristalinos, como el punto de fusión y dureza, dependen tanto de los arreglos de las partículas (átomos, iones o moléculas) como de las fuerzas de atracción entre ellas. La tabla 11.7 clasifica los sólidos de acuerdo con los tipos de fuerzas entre las partículas de los sólidos.

Sólidos moleculares

Los **sólidos moleculares** consisten en átomos o moléculas unidos por fuerzas intermoleculares (fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London y enlaces por puente de hidrógeno). Debido a que estas fuerzas son débiles, los sólidos moleculares son blandos. Además, normalmente tienen puntos de fusión relativamente bajos (por lo general debajo de los 200 °C). La mayoría de las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente forman sólidos moleculares a temperaturas bajas. Entre algunos ejemplos se encuentran el Ar, H_2O y CO_2 .

TABLA 11.7 ■ Tipos de sólidos cristalinos				
Tipo de sólido	Forma de las partículas unitarias	Fuerza entre las partículas	Propiedades	Ejemplos
Molecular	Átomos o moléculas	Fuerza de dispersión de London, fuerzas dipolo-dipolo, enlaces por puente de hidrógeno	Bastante blando, punto de fusión que varía de bajo a moderadamente alto, baja conductividad térmica y eléctrica	Argón, Ar; metano, CH_4 ; sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; hielo seco, CO_2
Red covalente	Átomos conectados en una red de enlaces covalentes	Enlaces covalentes	Muy duro, punto de fusión muy elevado, conductividad térmica y eléctrica variables	Diamante, C; cuarzo, SiO_2
Iónico	Iones positivos y negativos	Atracciones electrostáticas	Duro y quebradizo, punto de fusión elevado, baja conductividad térmica y eléctrica	Sales típicas; por ejemplo, NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Metálico	Átomos	Enlaces metálicos	Varían de blandos a muy duros, punto de fusión que va de bajo a muy elevado, excelente conductividad térmica y eléctrica, maleable y dúctil	Todos los elementos metálicos; por ejemplo, Cu, Fe, Al, Pt

Un panorama detallado

DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR MEDIO DE CRISTALES

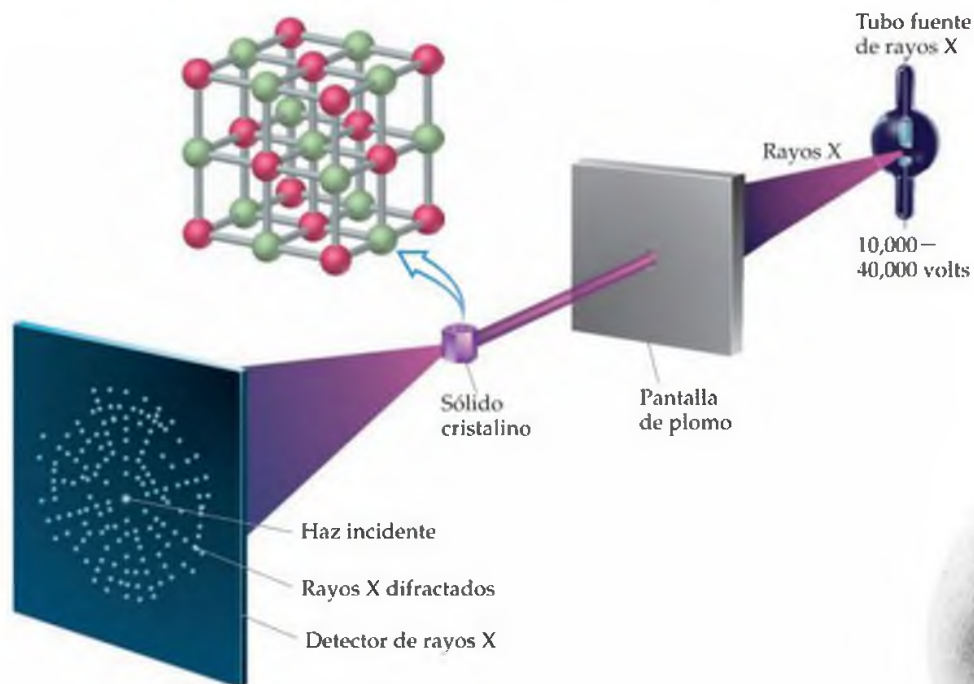
Cuando las ondas de luz pasan a través de una ranura angosta, se dispersan de tal forma que la onda parece extenderse. A este fenómeno físico se le conoce como *difracción*. Cuando la luz pasa a través de muchas ranuras angostas espaciadas de manera uniforme (una *rejilla de difracción*), las ondas dispersas interactúan para formar una serie de bandas brillantes y oscuras, conocidas como patrón de difracción. Las bandas brillantes corresponden al traslape constructivo de las ondas de luz, y las bandas oscuras corresponden al traslape destructivo de las ondas de luz (∞ Sección 9.8, “Un panorama detallado: fases de los orbitales atómicos y moleculares”). La difracción más efectiva de la luz ocurre cuando la longitud de onda de la luz y la anchura de las ranuras tienen magnitudes similares.

El espaciado de las capas de los átomos de los cristales sólidos por lo general es de 2-20 Å aproximadamente. Las longitudes de onda de los rayos X también se encuentran en este intervalo. Entonces, un cristal puede servir como una rejilla de difracción efectiva para rayos X. La difracción de un haz de rayos X resulta de la dispersión de rayos X por un arreglo regular de átomos, moléculas o iones. Mucho de lo que sabemos sobre estructuras cristalinas se ha obtenido de los estudios de difracción de rayos X por medio de cristales, una técnica conocida como *cristalografía de rayos X*. La figura 11.38 ▼ muestra la difracción de un haz de rayos X cuando pasa a través de un cristal. Antes los rayos X difractados se detectaban por medio de una película fotográfica. En la actualidad, los cristalógrafos utilizan un *detector de matriz*, un dispositivo análogo al que se utiliza en las cámaras digitales para capturar y medir las intensidades de los rayos difractados. El patrón de difracción de las manchas en el detector de la figura 11.38 depende del arreglo particular de los átomos del cristal. De este modo, los diferentes tipos de cristales dan lugar a diferentes patrones de

difracción. En 1913, los científicos ingleses William y Lawrence Bragg (padre e hijo) determinaron por primera vez cómo el espaciado de las capas de los cristales daba lugar a diferentes patrones de difracción de rayos X. Al medir las intensidades de los haces difractados y los ángulos con que se difractan, es posible deducir la estructura que debe haber originado el patrón. Uno de los patrones más conocidos de difracción de rayos X es el de los cristales del material genético ADN (Figura 11.39 ▼), el cual se obtuvo por primera vez a principios de la década de 1950. Trabajando con datos de difracción de rayos X obtenidos por Rosalind Franklin, ella junto con Maurice Wilkins, James Watson y Francis Crick determinaron la estructura de doble hélice del ADN, uno de los descubrimientos más importantes de la biología molecular. Por este descubrimiento, Watson, Crick y Wilkins fueron galardonados con el premio Nobel de fisiología o medicina en 1962. Franklin murió de cáncer en 1958, a la edad de 37; los premios Nobel únicamente se otorgan en vida (y pueden ser compartidos máximo por tres personas).

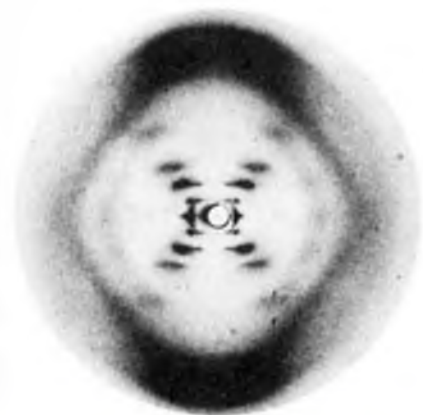
En la actualidad la cristalografía de rayos X se utiliza mucho para determinar las estructuras de las moléculas en cristales. Los instrumentos utilizados para medir la difracción de rayos X, conocidos como *difractómetros de rayos X*, ahora se controlan por medio de computadoras, lo que hace que la información sobre difracción esté muy automatizada. El patrón de difracción de un cristal puede determinarse con mucha exactitud y rapidez (en ocasiones es cuestión de horas), incluso si se miden miles de puntos de difracción. Después se utilizan programas de cómputo para analizar la información de difracción y determinar el arreglo y estructura de las moléculas en el cristal.

Ejercicios relacionados: 11.95, 11.96.



◀ **Figura 11.38 Difracción de rayos X por medio de un cristal.** En la cristalografía de rayos X, un haz de luz es difractado por un cristal. El patrón de difracción de rayos X puede registrarse en forma de manchas en la parte en la que los rayos X difractados inciden en un detector, que registra las posiciones e intensidades de las manchas.

▶ **Figura 11.39 Fotografía de la difracción de rayos X de una forma de ADN cristalino.** Esta fotografía fue tomada a principios de la década de 1950. A partir del patrón de las manchas oscuras, se dedujo la forma de doble hélice de la molécula de ADN.



			
	Benceno	Tolueno	Fenol
Punto de fusión (°C)	5	-95	43
Punto de ebullición (°C)	80	111	182

▲ **Figura 11.40** Comparación de los puntos de fusión y ebullición del benceno, tolueno y fenol.

Las propiedades de los sólidos moleculares dependen de las intensidades de las fuerzas que existen entre las moléculas y de su habilidad para empackarse eficientemente en tres dimensiones. Por ejemplo, el benceno (C_6H_6), es una molécula plana muy simétrica. (Sección 8.6) Tiene un punto de fusión más elevado que el del tolueno, un compuesto en el que uno de los átomos de hidrógeno del benceno ha sido reemplazado por un grupo CH_3 (Figura 11.40). La menor simetría de las moléculas del tolueno evita que su empaquetamiento sea tan eficiente como el de las moléculas de benceno.

Como resultado, las fuerzas intermoleculares que dependen de un contacto cercano no son tan efectivas, y el punto de fusión es menor. En contraste, el punto de ebullición del tolueno es más elevado que el del benceno, lo que indica que las fuerzas de atracción intermoleculares son más intensas en el tolueno líquido que en el benceno líquido. Tanto el punto de fusión como el de ebullición del fenol, otro benceno sustituido que aparece en la figura 11.40, son más elevados que los del benceno, debido a que el grupo OH del fenol, puede formar enlaces por puente de hidrógeno.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles de las siguientes sustancias esperarías que formaran sólidos moleculares: Co , C_6H_6 o K_2O ?

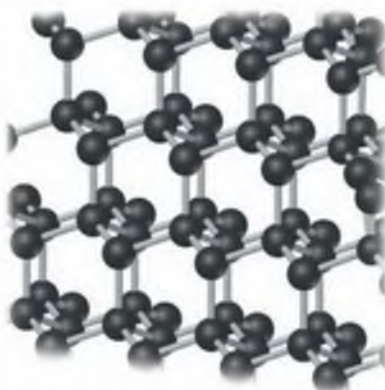
Sólidos de redes covalentes

Los **sólidos de redes covalentes** consisten en átomos que se mantienen unidos a lo largo de toda la muestra de material, en redes o cadenas largas mediante enlaces covalentes. Debido a que los enlaces covalentes son mucho más fuertes que las fuerzas intermoleculares, estos sólidos son mucho más duros y tienen puntos de fusión más elevados que los sólidos moleculares. El diamante y el grafito, dos alótropos del carbono, son sólidos de redes covalentes. Otros ejemplos incluyen al silicio y al germanio; al cuarzo, SiO_2 ; carburo de silicio, SiC , y nitruro de boro, BN .

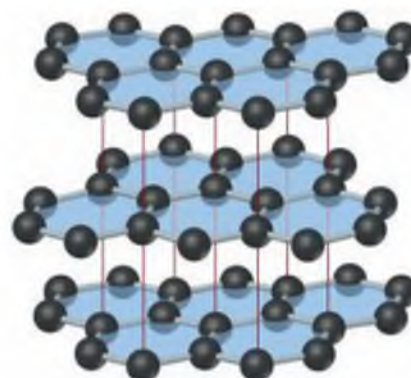
En el caso del diamante, cada átomo de carbono está unido de forma tetraédrica a otros cuatro átomos de carbono, como muestra la figura 11.41(a). Este arreglo tridimensional interconectado de fuertes enlaces sencillos carbono-carbono, que presentan hibridación sp^3 contribuye a la dureza inusual del diamante. Los diamantes de grado industrial se utilizan en las hojas de las sierras para los trabajos de corte más exigentes. El diamante también tiene un punto de fusión elevado, $3550^\circ C$.

En el caso del grafito, los átomos de carbono se unen en geometrías trigonal planas a otros tres carbonos para formar anillos hexagonales interconectados, como muestra la figura 11.41(b). La distancia entre átomos de carbono adyacentes en el plano, $1.42 \text{ \AA}$, se acerca mucho a la distancia $C-C$ del benceno, $1.395 \text{ \AA}$. De hecho, los enlaces se parecen a los del benceno, con enlaces π deslocalizados que se extienden sobre las capas. (Sección 9.6) Los electrones se mueven con libertad a través de los orbitales deslocalizados, lo que hace que el grafito sea un buen con-

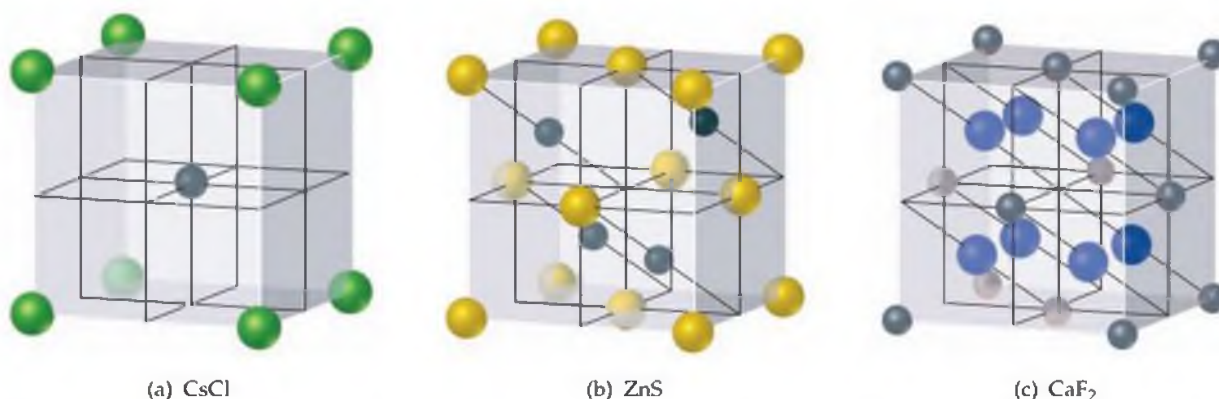
► **Figura 11.41** Estructuras del (a) diamante y (b) grafito. Se añadió color azul a (b) para resaltar la planaridad de las capas de carbono.



(a) Diamante



(b) Grafito



▲ **Figura 11.42** Celdas unitarias de algunas estructuras iónicas comunes. El ZnS que aparece en (b) se conoce como zincblenda, y el CaF₂ de (c) se conoce como fluorita.

ductor de la electricidad a lo largo de las capas (de hecho, el grafito se utiliza en las baterías como un electrodo conductor). Estas hojas de átomos de carbono con hibridación sp^2 tienen una separación de 3.35 Å entre una y otra, y las hojas se mantienen unidas sólo por fuerzas de dispersión débiles. Entonces, las capas se deslizan con facilidad entre sí cuando se frota, lo que da al grafito una textura grasosa. El grafito se utiliza como lubricante y en la “punta” de los lápices. Las enormes diferencias entre las propiedades físicas del grafito y el diamante, los cuales son carbono puro, surgen de las diferencias entre sus estructuras tridimensionales y sus enlaces.

Sólidos iónicos

Los **sólidos iónicos** consisten en iones que se mantienen unidos por medio de enlaces iónicos. ∞ (Sección 8.2) La fuerza de un enlace iónico depende en gran medida de las cargas de los iones. Por lo tanto, el NaCl, en donde los iones tienen cargas de $1+$ y $1-$, tiene un punto de fusión de 801 °C, mientras que el MgO, con cargas de $2+$ y $2-$, se funde a 2852 °C.

Las estructuras de sólidos iónicos sencillos pueden clasificarse en algunos tipos básicos. La estructura del NaCl es un ejemplo representativo de un tipo. Otros compuestos que tienen esta misma estructura incluyen al LiF, KCl, AgCl y CaO. Otros tres tipos comunes de estructuras cristalinas, aparecen en la figura 11.42 ▲.

La estructura adoptada por un sólido iónico depende en gran medida de las cargas y los tamaños relativos de los iones. Por ejemplo, en el caso de la estructura del NaCl, los iones Na^+ tienen un número de coordinación de 6, ya que cada ion Na^+ está rodeado por los seis iones Cl^- vecinos más cercanos. En comparación, los iones Cl^- de la estructura del CsCl [Figura 11.42(a)] adoptan un arreglo cúbico primitivo con cada ion Cs^+ rodeado por ocho iones Cl^- . El aumento del número de coordinación conforme cambia el ion metálico alcalino de Na^+ a Cs^+ es una consecuencia del tamaño más grande del Cs^+ , comparado con el del Na^+ .

En el caso de la estructura de la zincblenda (ZnS) [Figura 11.42(b)], los iones S^{2-} adoptan un arreglo cúbico centrado en las caras, con los iones Zn^{2+} más pequeños acomodados de tal manera que estén rodeados de forma tetraédrica por cuatro iones S^{2-} (compárelo con la figura 11.33). El CuCl también adopta esta estructura.

En la estructura de la fluorita (CaF₂) [Figura 11.42(c)], los iones Ca^{2+} aparecen en un arreglo cúbico centrado en las caras. Como requiere la fórmula química de la sustancia, hay el doble de iones F^- (azul) en la celda unitaria, que iones Ca^{2+} . Otros compuestos que tienen la estructura de la fluorita incluyen al BaCl₂ y al PbF₂.

Sólidos metálicos

Los **sólidos metálicos**, también conocidos simplemente como metales, consisten por completo en átomos del metal. Los sólidos metálicos en general tienen estructuras con empaquetamiento compacto hexagonal, empaquetamiento compacto cúbico (cúbico centrado en las caras) o cúbico centrado en el cuerpo. Así, cada átomo por lo general está rodeado por ocho o 12 átomos adyacentes.

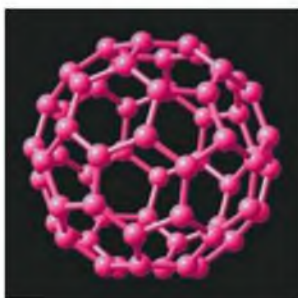
Un panorama detallado

LA TERCERA FORMA DEL CARBONO

Hasta mediados de la década de 1980, se pensaba que el carbono sólido puro existía sólo en dos formas: diamante y grafito, los cuales son sólidos de redes covalentes. En 1985, un grupo de investigadores guiados por Richard Smalley y Robert Curl de la Rice University en Houston, y Harry Kroto de la University of Sussex en Inglaterra, hicieron un descubrimiento sorprendente. Vaporizaron una muestra de grafito con un pulso intenso de luz láser y utilizaron un flujo de helio gaseoso para llevar al carbono vaporizado a un espectrómetro de masas (Sección 2.4, “Un panorama detallado: el espectrómetro de masas”). El espectrómetro mostró picos que correspondían a cúmulos de átomos de carbono, con un pico particularmente fuerte que correspondía a las moléculas formadas por 60 átomos de carbono, C_{60} .

Debido a que los cúmulos de C_{60} eran las que se formaban preferentemente, el grupo propuso una forma de carbono radicalmente diferente, es decir, moléculas C_{60} , que tenían una forma casi esférica. Propusieron que los átomos de carbono del C_{60} formaban una “pelota” con 32 caras, 12 de las cuales eran pentágonos y 20 hexágonos (Figura 11.43 ▼), exactamente como un balón de fútbol soccer. La forma de esta molécula es una reminiscencia del domo geodésico inventado por el ingeniero y filósofo estadounidense R. Buckminster Fuller por lo que al C_{60} se le nombró caprichosamente como “buckminsterfullereno”, o “buckybola” para abreviar. Desde el descubrimiento del C_{60} , se han descubierto otras moléculas relacionadas de átomos de carbono. Estas moléculas ahora se conocen como fullerenos.

Es posible preparar grandes cantidades de buckybola mediante la evaporación eléctrica de grafito en una atmósfera de helio gaseoso. Aproximadamente 14% del hollín resultante consiste en C_{60} y una molécula relacionada, C_{70} , la cual tiene una es-



▲ **Figura 11.43 Molécula buckminsterfullereno, C_{60} .** La molécula tiene una estructura muy simétrica en la que los 60 átomos de carbono se sitúan en los vértices de un icosaedro truncado; la misma geometría de un balón de fútbol soccer.

tructura más alargada. Los gases ricos en carbono de los que se condensa C_{60} y C_{70} también contienen otros fullerenos, principalmente con más átomos de carbono, como el C_{76} y C_{84} . El fullereno más pequeño posible, C_{20} , se detectó por primera vez en el 2000. Esta pequeña molécula en forma de pelota es mucho más reactiva que los fullerenos largos.

Debido a que los fullerenos están compuestos por moléculas individuales, se disuelven en varios disolventes orgánicos, mientras que el diamante y el grafito no lo hacen (Figura 11.44 ▼). Esta solubilidad permite separar a los fullerenos de otros componentes del hollín e incluso de ellos mismos; también permite estudiar sus reacciones en disolución. El estudio de estas sustancias ha dado lugar al descubrimiento de una química muy interesante. Por ejemplo, es posible introducir un átomo metálico en una buckybola para generar una molécula en la que el átomo metálico está encerrado por completo en una esfera de carbono. Las moléculas C_{60} también reaccionan con potasio para dar K_3C_{60} , la cual contiene un arreglo de buckybolas de tipo cúbico centrado en las caras, con iones K^+ en las cavidades intermedias. Este compuesto es un superconductor a 18 K (Sección 12.1), lo que sugiere la posibilidad de que otros fullerenos también tengan propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas interesantes. Por su descubrimiento y por su trabajo pionero con los fullerenos, los profesores Smalley, Curl y Kroto fueron galardonados con el premio Nobel de química en 1996.

Ejercicio relacionado: 11.97.



▲ **Figura 11.44 Disoluciones de fullerenos.** A diferencia del diamante y el grafito, las nuevas formas moleculares del carbono pueden disolverse en disolventes orgánicos. La disolución naranja de la izquierda es una de C_{70} en *n*-hexano, el cual es un líquido incoloro. La disolución magenta de la derecha es una disolución de buckybola, C_{60} , en *n*-hexano.

Los enlaces en el caso de los metales, son demasiado fuertes como para que se traten de fuerzas de dispersión de London, e incluso no hay suficientes electrones de valencia para que se formen enlaces covalentes ordinarios entre los átomos. Los enlaces se deben a los electrones de valencia que están deslocalizados a lo largo de todo el sólido. De hecho, podemos visualizar al metal como un arreglo de iones positivos inmersos en un mar de electrones de valencia deslocalizados, como se aprecia en la figura 11.45 ►. Este tipo de enlace se conoce como *enlace metálico* y lo analizaremos con más detalle en la sección 23.5.

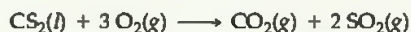
Los metales varían mucho en cuanto a la fuerza de sus enlaces, como lo evidencia su amplia variedad de propiedades físicas como la dureza y el punto de fusión. Sin embargo, en general la fuerza de los enlaces aumenta conforme aumenta la cantidad de electrones disponibles para formar los enlaces. De este modo, el sodio, el cual sólo tiene un electrón de valencia por átomo, funde a 97.5 °C, mientras que el cromo, quien tiene seis electrones más allá del centro de gas noble, funde a 1890 °C. La movilidad de los electrones explica por qué los metales son buenos conductores del calor y la electricidad. En el capítulo 23 analizaremos con más detalle los enlaces y las propiedades de los metales.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

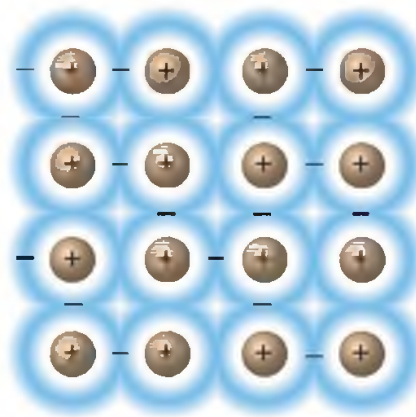
La sustancia CS₂ tiene un punto de fusión de -10.8 °C y un punto de ebullición de 46.3 °C. Su densidad a 20 °C es de 1.26 g/cm³. Se trata de una sustancia muy inflamable. (a) ¿Cuál es el nombre de este compuesto? (b) Mencione las fuerzas intermoleculares que experimentan las moléculas de CS₂ entre sí. (c) Prediga qué tipo de sólido cristalino formaría el CS₂(s). (d) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de este compuesto en aire (tendrá que decidir cuáles son los productos de la oxidación más probables). (e) La temperatura y presión críticas del CS₂ son 552 K y 78 atm, respectivamente. Compare estos valores con los del CO₂ (Tabla 11.5), y comente los posibles orígenes de las diferencias. (f) ¿La densidad del CS₂ a 40 °C sería mayor o menor que a 20 °C? ¿Qué explica la diferencia?

SOLUCIÓN

- (a) El compuesto se llama disulfuro de carbono, en analogía con el nombre de otros compuestos moleculares binarios como el dióxido de carbono. ➡ (Sección 2.8)
 (b) Sólo las fuerzas de dispersión de London afectan al CS₂; no tiene un momento dipolar, de acuerdo con su forma molecular, y obviamente no puede tener enlaces por puente de hidrógeno.
 (c) Como el CS₂(s) consiste en moléculas CS₂ individuales, será un sólido molecular.
 (d) Los productos de la combustión más probables serán el CO₂ y el SO₂. ➡ (Secciones 3.2 y 7.8) Bajo ciertas condiciones podría formarse SO₃, pero sería el producto menos probable. Así, tenemos la siguiente ecuación para la combustión:



- (e) La temperatura y presión críticas del CS₂ (552 K y 78 atm) son más elevadas que las dadas para el CO₂ en la tabla 11.5 (304 K y 73 atm). La diferencia en las temperaturas críticas es muy notable. Los valores más elevados del CS₂ surgen de las atracciones de dispersión de London que son mayores entre las moléculas del CS₂, comparadas con las del CO₂. Estas atracciones más intensas se deben al mayor tamaño del azufre, comparado con el oxígeno y, por lo tanto, su polarizabilidad es mayor.
 (f) La densidad sería menor a temperaturas más elevadas. La densidad disminuye cuando la temperatura aumenta, debido a que las moléculas poseen energías cinéticas más altas. Sus movimientos más energéticos dan como resultado distancias promedio más grandes entre las moléculas, lo que se traduce en densidades más bajas.



▲ **Figura 11.45** Representación de la sección transversal de un metal. Cada esfera representa al núcleo y a los electrones internos de un átomo de un metal. La "niebla" azul que lo rodea representa el mar de electrones móviles que mantiene juntos a los átomos.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 11.1 Por lo general las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente están compuestas por moléculas. En los gases, las fuerzas de atracción intermoleculares son mínimas en comparación con la energía cinética de las moléculas; de esta manera, las moléculas están muy separadas y se encuentran en un constante movimiento caótico. En los líquidos, las fuerzas intermoleculares son lo suficientemente fuertes para mantener a las moléculas muy juntas; no obstante, las moléculas tienen libertad de movimiento unas respecto a otras. En los sólidos, las fuerzas de atracción entre las partículas son lo suficiente-

mente fuertes para restringir el movimiento molecular, de tal manera que las partículas ocupan ubicaciones específicas dentro de un arreglo tridimensional.

Sección 11.2 Entre las moléculas neutras existen tres tipos de fuerzas intermoleculares: **fuerzas dipolo-dipolo**, **fuerzas de dispersión de London** y **enlaces por puente de hidrógeno**. Las **fuerzas ion-dipolo** son importantes en disoluciones en las cuales los compuestos iónicos se disuelven en disolventes polares. Las fuerzas de dispersión de London operan entre todas las moléculas (y átomos, para sustancias

atómicas como el He, Ne, Ar, y así sucesivamente). Las intensidades relativas de las fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión dependen de la polaridad, la **polarizabilidad**, el tamaño y la forma de la molécula. Las fuerzas dipolo-dipolo aumentan en intensidad al incrementarse la polaridad. Las fuerzas de dispersión aumentan en intensidad al aumentar el peso molecular, aunque la forma molecular también es un factor importante. El enlace por puente de hidrógeno se presenta en los compuestos que contienen enlaces O—H, N—H y F—H. Por lo general los enlaces por puente de hidrógeno son más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo o de dispersión.

Sección 11.3 Mientras más intensas sean las fuerzas intermoleculares, más grande será la **viscosidad**, o la resistencia a fluir, de un líquido. La tensión superficial de un líquido también aumenta al aumentar la intensidad de las fuerzas intermoleculares. La **tensión superficial** es una medida de la tendencia de un líquido a mantener un área de superficie mínima. La adhesión de un líquido a las paredes de un tubo estrecho y la cohesión de un líquido explican la **acción capilar** y la formación de un menisco en la superficie de un líquido.

Sección 11.4 Una sustancia puede existir en más de un estado de la materia, o fase. Los **cambios de fase** son las transformaciones de una fase a otra. Los cambios de un sólido a un líquido (fusión), de sólido a gas (sublimación) y de líquido a gas (vaporización) son procesos endotérmicos. De esta manera, el **calor de fusión**, el **calor de sublimación** y el **calor de vaporización** son cantidades positivas. Los procesos inversos son exotérmicos. Un gas no se puede licuar mediante la aplicación de presión si la temperatura se encuentra por arriba de su **temperatura crítica**. A la presión necesaria para licuar un gas a su temperatura crítica se le llama **presión crítica**.

Sección 11.5 La **presión de vapor** de un líquido indica la tendencia de un líquido a evaporarse. La presión de vapor es la presión parcial del vapor cuando se encuentra en **equilibrio dinámico** con el líquido. En equilibrio, la velocidad de transferencia de las moléculas del líquido al vapor es igual a la velocidad de transferencia del vapor al líquido. Mientras mayor sea la presión de vapor de un líquido, más fácilmente se evapora y es más **volátil**. La presión de vapor aumenta de manera no lineal con la temperatura. La ebullición ocurre cuando la presión de vapor es igual a la presión externa. El

punto de ebullición normal es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a 1 atm.

Sección 11.6 Los equilibrios entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia como función de la temperatura y de la presión se pueden representar mediante un **diagrama de fases**. Una línea indica los equilibrios entre dos fases. Por lo general, la línea que pasa por el punto de fusión tiene una pendiente que se inclina ligeramente hacia la derecha al aumentar la presión, debido a que por lo regular el sólido es más denso que el líquido. El punto de fusión a 1 atm es el **punto de fusión normal**. El punto en el diagrama en el que las tres fases coexisten en equilibrio se conoce como **punto triple**.

Sección 11.7 En un **sólido cristalino**, las partículas se distribuyen en un patrón repetitivo regular. Un **sólido amorfo** es aquel cuyas partículas no muestran ese orden. Las características estructurales esenciales de un sólido cristalino se pueden representar mediante una **celda unitaria**, la parte más pequeña del cristal que puede, por desplazamiento simple, reproducir la estructura tridimensional. Las estructuras tridimensionales de un cristal se pueden representar también mediante su **red cristalina**. Los puntos en una red cristalina representan posiciones en la estructura en la que hay entornos idénticos. Las celdas unitarias más sencillas son cúbicas. Existen tres tipos de celdas unitarias cúbicas: **cúbica primitiva**, **cúbica centrada en el cuerpo** y **cúbica centrada en las caras**. Muchos sólidos tienen una estructura de empaquetamiento compacto en la cual las partículas esféricas se distribuyen tratando de dejar el menor espacio vacío posible. Son posibles dos formas muy relacionadas de empaquetamiento compacto, el **empaquetamiento compacto cúbico** y el **empaquetamiento compacto hexagonal**. En ambos, cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12.

Sección 11.8 Las propiedades de los sólidos dependen tanto de los arreglos de partículas como de las fuerzas de atracción entre ellas. Los **sólidos moleculares**, que consisten en átomos o moléculas que se mantienen unidas mediante fuerzas intermoleculares, son blandos y tienen puntos de fusión bajos. Los **sólidos de red covalente**, que consisten en átomos que se mantienen juntos mediante enlaces covalente que se extienden a través del sólido, son duros y tienen puntos de fusión altos. Los **sólidos iónicos** son duros y quebradizos y tienen puntos de fusión altos. Los **sólidos metálicos**, que consisten en cationes metálicos que se mantienen unidos mediante un “mar” de electrones, exhiben una amplia gama de propiedades.

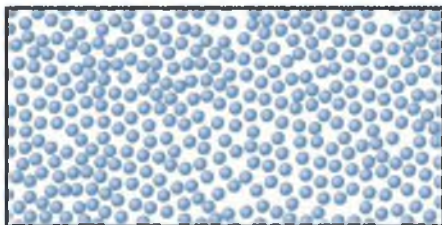
HABILIDADES CLAVE

- Comprender y poder describir las interacciones de atracción intermoleculares (ion-dipolo, dipolo-dipolo, dispersión de London, enlaces por puente de hidrógeno) que existen entre las moléculas y los iones, y poder comparar las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares en sustancias basadas en su estructura molecular, o sus propiedades físicas.
- Comprender el concepto de polarizabilidad.
- Comprender los conceptos de viscosidad y de tensión superficial en los líquidos.
- Conocer los nombres de los distintos cambios de fase de una sustancia pura.
- Interpretar las curvas de calentamiento y poder calcular las cantidades relativas a la temperatura y a las entalpías en los cambios de fase.
- Definir la presión crítica, temperatura crítica, presión de vapor, punto de ebullición normal, punto de fusión normal, punto crítico, punto triple.
- Poder interpretar y esquematizar los diagramas de fases; comprender de qué manera difiere el diagrama de fases del agua de la mayoría de las demás sustancias, y por qué.

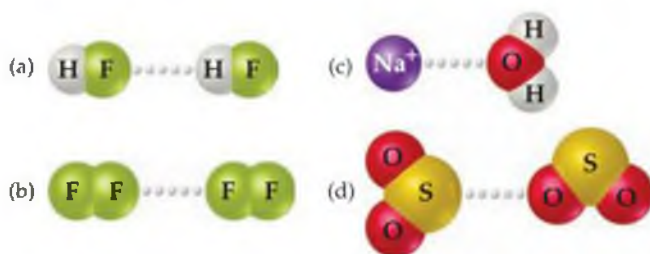
- Conocer la diferencia entre un sólido cristalino y uno amorfo, y ser capaz de explicar las diferencias entre las celdas unitarias cúbica primitiva, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras.
- Clasificar los sólidos de acuerdo con sus fuerzas de enlace/intermoleculares y comprender cómo la diferencia en el enlace se relaciona con las propiedades físicas.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

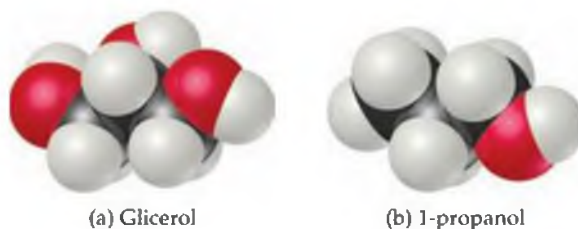
- 11.1** ¿Qué describe mejor el diagrama que aparece a continuación, un sólido cristalino, un líquido o un gas? Explique su respuesta. [Sección 11.1]



- 11.2** (a) ¿Qué tipo de fuerza de atracción intermoleculares aparece en cada uno de los siguientes casos? (b) Prediga cuáles dos interacciones son más fuertes que las otras dos. [Sección 11.2]

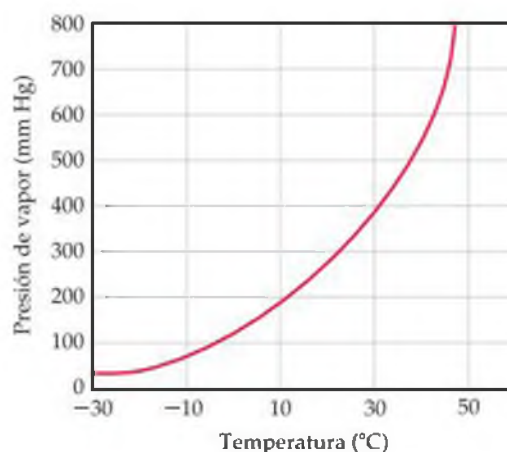


- 11.3** A continuación aparecen los modelos moleculares del glicerol y el 1-propanol.

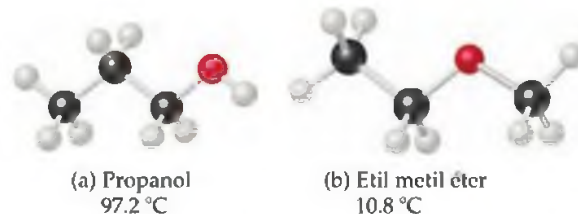


¿La viscosidad del glicerol será mayor o menor que la del 1-propanol? Explique su respuesta. [Sección 11.3]

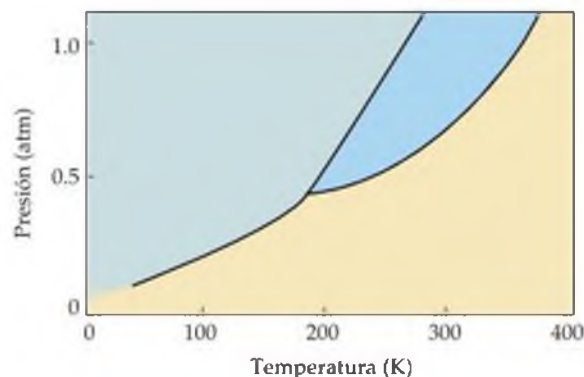
- 11.4** Mediante el uso de la siguiente gráfica de los datos de CS_2 , determine (a) la presión de vapor aproximada del CS_2 a 30°C , (b) la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a 300 torr, (c) el punto normal de ebullición del CS_2 . [Sección 11.5]



- 11.5** Las moléculas siguientes tienen la misma fórmula molecular ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), aunque tienen diferentes puntos de ebullición normales, como aparece a continuación. Explique la diferencia entre los puntos de ebullición. [Secciones 11.2 y 11.5]

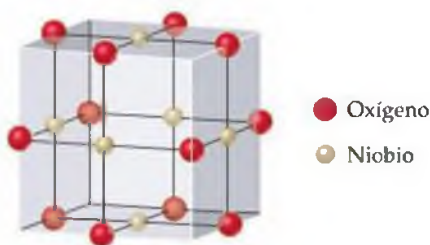


- 11.6** A continuación aparece el diagrama de fases de una sustancia hipotética.



- (a) Estime el punto de ebullición normal y el punto de congelación de la sustancia.
 (b) ¿Cuál es el estado físico de la sustancia bajo las siguientes condiciones?
 (i) $T = 150\text{ K}$, $P = 0.2\text{ atm}$
 (ii) $T = 100\text{ K}$, $P = 0.8\text{ atm}$
 (iii) $T = 300\text{ K}$, $P = 1.0\text{ atm}$
 (c) ¿Cuál es el punto triple de la sustancia? [Sección 11.6]

- 11.7** El óxido de niobio(III) se cristaliza en la siguiente celda unitaria cúbica.



- (a) ¿Cuántos átomos de niobio y cuántos átomos de oxígeno hay dentro de la celda unitaria?
(b) ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido de niobio?
(c) ¿Es un sólido molecular, de red-covalente o iónico?
[Secciones 11.7 y 11.8]

- 11.8** (a) ¿Qué tipo de arreglo de empaquetamiento se puede apreciar en la fotografía que acompaña el ejercicio? (b) ¿Cuál es el número de coordinación de cada naranja en el interior de la pila? (c) Si cada naranja representa un átomo de argón, ¿a qué categoría de sólido representa? [Secciones 11.7 y 11.8]



EJERCICIOS

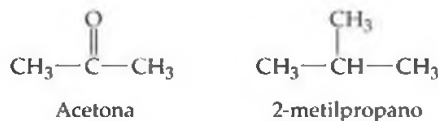
Comparación molecular de los gases, líquidos y sólidos

- 11.9** Clasifique los tres estados de la materia en orden de (a) desorden molecular creciente y (b) atracciones intermoleculares crecientes. (c) ¿Cuál es el estado de la materia más fácil de comprimir?
- 11.10** (a) ¿Cómo se compara la energía cinética promedio de las moléculas con la energía de atracción promedio entre las moléculas en sólidos, líquidos y gases? (b) ¿Por qué el incremento de la temperatura ocasiona que una sustancia sólida modifique de manera sucesiva su estado sólido a líquido y luego a gas? (c) ¿Qué le sucede a un gas si lo coloca bajo presión extremadamente alta?
- 11.11** Si usted mezcla aceite de oliva con agua, éste flota en la superficie del agua. La densidad del agua es de 1.00 g/cm^3 a temperatura ambiente. (a) ¿La densidad del aceite de oliva es mayor o menor que 1.00 g/cm^3 ? (b) ¿Varía la densidad del aceite de oliva en su fase líquida con la temperatura?, ¿cree que el aceite de oliva será más o menos denso a temperaturas altas? Explique su respuesta.
- 11.12** El ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, se funde a 122°C . La densidad en el estado líquido a 130°C es 1.08 g/cm^3 . La densidad del ácido benzoico sólido a 15°C es de 1.266 g/cm^3 . (a) ¿En cuál de estos dos estados es más grande la distancia promedio entre las moléculas? (b) Explique la diferencia en las densidades a las dos temperaturas en términos de la energías cinéticas relativas de las moléculas.

Fuerzas intermoleculares

- 11.13** ¿Qué tipo de fuerza de atracción intermolecular opera entre (a) todas las moléculas, (b) moléculas polares, (c) el átomo de hidrógeno de un enlace polar y de un pequeño átomo electronegativo cercano?
- 11.14** De acuerdo con lo que ha aprendido respecto a las fuerzas intermoleculares, ¿podría decir que la materia es fundamentalmente atraída o repelida por otra materia?
- 11.15** Describa las fuerzas intermoleculares que deben superarse para convertir cada una de las siguientes sustancias de un líquido o sólido a un gas: (a) I_2 , (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (c) H_2Se .
- 11.16** ¿Qué tipo de fuerza intermolecular describe las siguientes diferencias en cada caso? (a) El CH_3OH hierve a 65°C , CH_3SH hierve a 6°C . (b) El Xe es líquido a presión atmosférica y 120 K , mientras que el Ar es un gas. (c) El Kr, cuyo peso atómico es de 84, hierve a 120.9 K , mientras que el Cl_2 ,

cuyo peso molecular es de aproximadamente 71, hierve a 238 K . (d) La acetona hierve a 56°C , mientras que 2-metilpropano hierve a -12°C .



- 11.17** (a) ¿Qué significa el término *polarizabilidad*? (b) ¿Cuál de los siguientes átomos es de esperar que sean más polarizables: N, P, As, Sb? Explique su respuesta. (c) Ordene las siguientes moléculas en orden de polarizabilidad creciente: GeCl_4 , CH_4 , SiCl_4 , SiH_4 y GeBr_4 . (d) Prediga el orden de los puntos ebullición de las sustancias en el inciso (c).

11.18 Verdadero o falso:

- (a) Mientras más polarizables sean las moléculas, más intensas son las fuerzas de dispersión entre ellas.
- (b) Los puntos de ebullición de los gases nobles decrecen mientras se recorre el grupo hacia abajo en la tabla periódica.
- (c) En general, mientras más pequeña sea la molécula, más intensas son las fuerzas de dispersión.
- (d) Siendo todos los demás factores los mismos, las fuerzas de dispersión entre las moléculas aumentan con el número de electrones en las moléculas.

11.19 Qué miembro de los pares siguientes tiene las fuerzas de dispersión de London más grandes: (a) H_2O o H_2S , (b) CO_2 o CO , (c) SiH_4 o GeH_4 ?**11.20** ¿Qué miembro de los siguientes pares tiene las fuerzas de dispersión más intensas: (a) Br_2 o O_2 , (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ o $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$?**11.21** El butano y el 2-metilpropano, cuyos modelos compactos aparecen a continuación, son ambos no polares y tienen la misma fórmula molecular, aunque el butano tiene el punto de ebullición más alto (-0.5°C comparado con -11.7°C). Explique su respuesta.

(a) Butano

(b) 2-metilpropano

11.22 El alcohol propílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y el alcohol isopropílico [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$], cuyos modelos compactos aparecen a continuación, tienen puntos de ebullición de 97.2 y 82.5°C , respectivamente. Explique por qué el punto de ebullición del alcohol propílico es más alto, aun cuando ambos tienen la fórmula molecular de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

(a) Alcohol propílico

(b) Alcohol isopropílico

Viscosidad y tensión superficial**11.29** (a) Explique por qué la tensión superficial y la viscosidad disminuyen al incrementarse la temperatura. (b) ¿Por qué las sustancias con tensiones superficiales altas tienden también a tener viscosidades altas?**11.30** (a) Distinga entre las fuerzas de adhesión y las fuerzas de cohesión. (b) ¿Cuáles fuerzas de cohesión y adhesión están involucradas cuando una toalla de papel absorbe agua? (c) Explique la causa de la formación de un menisco en forma de U cuando se coloca agua en un tubo de vidrio.**11.31** Explique las siguientes observaciones: (a) La tensión superficial del CHBr_3 es mayor que la de CHCl_3 . (b) Al incrementarse la temperatura, el aceite fluye más rápido a través de**11.23** (a) ¿Qué átomos debe contener una molécula para participar en un enlace por puente de hidrógeno con otras moléculas del mismo tipo? (b) ¿Cuál de las siguientes moléculas pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con otras moléculas del mismo tipo: CH_3F , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3Br ?**11.24** Explique la diferencia en los puntos de ebullición entre los miembros de los siguientes pares de sustancias: (a) HF (20°C) y HCl (-85°C), (b) CHCl_3 (61°C) y CHBr_3 (150°C), (c) Br_2 (59°C) y ICl (97°C).**11.25** El etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), la sustancia anticongelante más importante, tiene un punto de ebullición normal de 198°C . En comparación, el alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) hierve a 78°C a presión atmosférica. El éter dimetílico de etilenglicol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) tiene un punto de ebullición normal de 83°C , y el etil metil éter ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$) tiene un punto de ebullición normal de 11°C . (a) Explique por qué reemplazar un hidrógeno en el oxígeno por CH_3 por lo general da como resultado un punto de ebullición más bajo. (b) ¿Cuáles son los factores más importantes responsables de la diferencia en los puntos de ebullición de los dos éteres?**11.26** Identifique los tipos de fuerzas intermoleculares presentes en cada una de las siguientes sustancias, y seleccione la sustancia de cada par que tiene un punto de ebullición más alto: (a) C_6H_{14} o C_8H_{18} , (b) C_3H_8 o CH_3OCH_3 , (c) HOOH o HSSH , (d) NH_2NH_2 o CH_3CH_3 .**11.27** Consulte y compare los puntos de ebullición normales y los puntos de fusión normales del H_2O y del H_2S . (a) De acuerdo con estas propiedades físicas, ¿qué sustancia tiene fuerzas intermoleculares más intensas? ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares existen en cada molécula? (b) Prediga si el H_2S sólido es más o menos denso que el H_2S líquido. ¿Cómo se compara esto con el H_2O ? Explique su respuesta. (c) El agua tiene un calor específico inusualmente alto. ¿Esto se relaciona con sus fuerzas intermoleculares? Explique su respuesta.**11.28** La siguiente cita sobre el amoníaco (NH_3) pertenece a un texto de química inorgánica: "Se estima que 26% de los enlaces por puente de hidrógeno en el NH_3 se rompen durante la fusión, 7% durante el calentamiento desde el punto de fusión al punto de ebullición y 67% final durante la transferencia a la fase gaseosa al punto de ebullición". Desde el punto de vista de la energía cinética de las moléculas, explique (a) ¿por qué se presenta una disminución en la energía del enlace por puente de hidrógeno durante la fusión? y (b) ¿por qué la mayor parte de la pérdida de enlaces por puente de hidrógeno ocurre en la transición desde el estado líquido al estado de vapor?

un tubo angosto. (c) Las gotas de lluvia que se concentran en el capó o cofre de un automóvil encerado tienen una forma casi esférica. (d) Las gotas de aceite que se concentran en el capó o cofre de un automóvil encerado tienen una forma casi plana.

11.32 La hidracina (H_2NNH_2), el peróxido de hidrógeno (HOOH) y el agua (H_2O) tienen todas tensiones superficiales excepcionalmente altas comparadas con otras sustancias de pesos moleculares parecidos. (a) Represente las estructuras de Lewis para estos tres compuestos. (b) ¿Qué propiedad estructural tienen en común estas sustancias, y cómo explica esto sus tensiones superficiales elevadas?

Cambios de fase

- 11.33** Nombre la transición de fase en cada una de las siguientes situaciones, e indique si es exotérmica o endotérmica: (a) Cuando se calienta el hielo, se convierte en agua. (b) La ropa húmeda se seca durante un cálido día de verano. (c) El hielo aparece en una ventana en un frío día de invierno. (d) Gotas de agua aparecen en un vaso frío de cerveza.
- 11.34** Nombre la transición de fase en cada una de las siguientes situaciones, e indique si es exotérmica o endotérmica: (a) El vapor de bromo se convierte en bromo líquido al enfriarse. (b) Los cristales de yodo desaparecen de un plato de evaporación colocado en una campana de laboratorio. (c) El alcohol para fricciones desaparece lentamente de un recipiente abierto. (d) La lava fundida de un volcán se convierte en roca sólida.
- 11.35** Explique por qué el calor de fusión de cualquier sustancia por lo general es menor que su calor de evaporación.
- 11.36** El cloruro de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) hierve a 12°C . Cuando rociamos $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ líquido a presión sobre una superficie que está a temperatura ambiente (25°C) en aire, la superficie se enfría de manera considerable. (a) ¿Qué nos indica esta observación respecto al calor específico de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$ comparado con $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$? (b) Asuma que el calor que pierde la superficie lo gana el cloruro de etilo. ¿Cuáles son las entalpías que debe considerar si desea calcular la temperatura final de la superficie?
- 11.37** Durante muchos años el agua potable se ha enfriado en climas cálidos mediante su evaporación de las superficies de bolsas de lona u ollas de barro poroso. ¿Cuántos gramos de agua se pueden enfriar de 35 a 20°C mediante la evaporación de 60 g de agua? (El calor de vaporización del agua en este intervalo de temperatura es de 2.4 kJ/g . El calor específico del agua es de $4.18\text{ J/g}\cdot\text{K}$).
- 11.38** Compuestos como el CCl_2F_2 , son conocidos como cloro-fluorocarbonos o CFCs. Estos compuestos se utilizaron mucho en algún tiempo como refrigerantes, pero en la actualidad están siendo remplazados por compuestos que se cree son menos dañinos para el ambiente. El calor de vaporización del CCl_2F_2 es de 289 J/g . ¿Qué masa de esta sustancia se debe evaporar para congelar 200 g de agua inicialmente a 15°C ? (El calor de fusión del agua es de 334 J/g ; el calor específico del agua es de $4.18\text{ J/g}\cdot\text{K}$).
- 11.39** El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) se funde a -114°C y hierve a 78°C . Su densidad es de 0.789 g/mL . La entalpía de fusión del etanol es de 5.02 kJ/mol , y su entalpía de vaporización es de 38.56 kJ/mol . Los calores específicos del etanol sólido y del etanol líquido son de $0.97\text{ J/g}\cdot\text{K}$ y $2.3\text{ J/g}\cdot\text{K}$, respectivamente. (a) ¿Cuánto calor se requiere para convertir 25.0 g de etanol a 25°C a la fase de vapor a 78°C ? (b) ¿Cuánto calor se requiere para convertir 5.00 L de etanol a -140°C a la fase de vapor a 78°C ?
- 11.40** El compuesto fluorocarbonado $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ tiene un punto de ebullición normal de 47.6°C . Los calores específicos del $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3(\text{l})$ y $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3(\text{g})$ son de $0.91\text{ J/g}\cdot\text{K}$ y $0.67\text{ J/g}\cdot\text{K}$, respectivamente. El calor de vaporización para el compuesto es de 27.49 kJ/mol . Calcule el calor requerido para convertir 50.0 g de $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ de un líquido a 10.00°C , a un gas a 85.00°C .
- 11.41** (a) ¿Cuál es la importancia de la presión crítica de una sustancia? (b) ¿Qué sucede con la temperatura crítica de una serie de compuestos al aumentar la fuerza de atracción entre las moléculas? (c) ¿Cuál de las sustancias que aparecen en la tabla 11.5 se puede licuar a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C)?
- 11.42** Las temperaturas críticas (K) y las presiones (atm) de una serie de metanos halogenados son las siguientes:

Compuesto	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CF_4
Temperatura crítica	471	385	302	227
Presión crítica	43.5	40.6	38.2	37.0

(a) Escriba las fuerzas intermoleculares que ocurren para cada compuesto. (b) Prediga el orden de atracción intermolecular creciente, desde el menor hasta el mayor, para esta serie de compuestos. (c) Prediga la temperatura y la presión críticas para el CCl_4 basado en las tendencias de esta tabla. Busque las temperaturas y presiones críticas determinadas de manera experimental para el CCl_4 , mediante el uso de una fuente como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, y sugiera una razón para cualquier discrepancia.

Presión de vapor y punto de ebullición

- 11.43** Explique cómo afecta cada una de las siguientes condiciones a la presión de vapor de un líquido: (a) volumen del líquido, (b) el área de la superficie, (c) fuerzas de atracción intermoleculares, (d) temperatura, (e) densidad del líquido.
- 11.44** Un líquido que tiene una presión de vapor en equilibrio de 130 torr a 25°C se coloca dentro de un vaso de 1 L como el que aparece en la figura 11.22. ¿Cuál es la diferencia de presión que muestra el manómetro, y cuál es la composición del gas en el vaso, bajo cada una de las siguientes condiciones? (a) Se introducen 200 mL del líquido dentro del vaso y se congelan en el fondo. Luego se extrae el aire del vaso y se sella, y se permite al líquido que se caliente hasta los 25°C . (b) Se agregan 200 mL del líquido al vaso a 25°C bajo presión atmosférica, y luego de unos minutos el vaso se sella. (c) Se introducen unos cuantos mL del líquido dentro del vaso a 25°C mientras tiene una presión de 1 atm de aire dentro de él, sin permitir que el aire escape. Después de unos cuantos minutos permanecen unas cuantas gotas en el vaso.
- 11.45** (a) Coloque las siguientes sustancias en orden de volatilidad creciente: CH_4 , CBr_4 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CHBr_3 y CH_2Br_2 . Explique su respuesta. (b) ¿Cómo varían los puntos de ebullición a través de esta serie?
- 11.46** Verdadero o falso:
- El CBr_4 es más volátil que el CCl_4 .
 - El CBr_4 tiene un punto de ebullición más alto que el CCl_4 .
 - El CBr_4 tiene fuerzas intermoleculares más débiles que el CCl_4 .
 - El CBr_4 tiene una presión de vapor más alta a la misma temperatura que el CCl_4 .

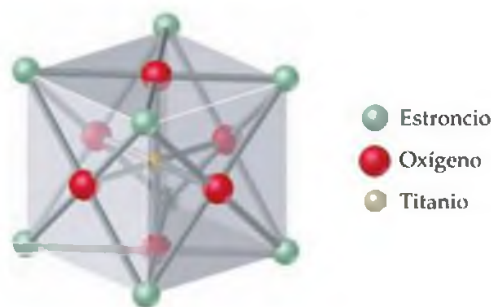
- 11.47** (a) Dos cacerolas con agua están sobre quemadores diferentes en una estufa. Una cacerola de agua hierve de manera vigorosa, mientras que la otra hierve lentamente. ¿Qué podemos decir acerca de la temperatura del agua en las dos cacerolas? (b) Un recipiente grande con agua y uno pequeño están a la misma temperatura. ¿Qué podemos decir respecto a las presiones de vapor relativas del agua en los dos recipientes?
- 11.48** Explique las siguientes observaciones: (a) El agua se evapora más rápido en un día caliente y seco, que en un día caliente y húmedo. (b) Se requiere más tiempo para hervir agua para preparar un té a altitudes elevadas que a altitudes más bajas.
- 11.49** Mediante el uso de curvas de vapor-presión de la figura 11.24: (a) estime el punto de ebullición del etanol a una presión externa de 200 torr; (b) estime la presión externa a la cual el etanol hervirá a 60 °C; (c) estime el punto de ebullición del éter dietílico a 400 torr; (d) estime la presión externa a la cual el éter dietílico hervirá a 40 °C.
- 11.50** El apéndice B muestra la presión de vapor del agua a distintas presiones externas.
- (a) Grafique lo datos de presión de vapor (torr) en función de la temperatura (°C) del apéndice B. De su gráfica, estime la presión de vapor del agua a la temperatura corporal, 37 °C.
- (b) Explique el significado del dato en 760.0 torr, a 100 °C.
- (c) Una ciudad a una altitud de 5000 ft sobre el nivel del mar tiene una presión barométrica de 633 torr. ¿A qué temperatura tendrá que calentar el agua para hervirla en esta ciudad?
- (d) Una ciudad a una altitud de 500 ft sobre el nivel del mar tiene una presión barométrica de 774 torr. ¿A qué temperatura tendrá que calentar el agua para hervirla en esta ciudad?
- (e) Para las dos ciudades del inciso (c) y (d), compare las energías cinéticas promedio de las moléculas de agua a sus puntos de ebullición. ¿Son iguales o diferentes las energías cinéticas? Explique su respuesta.

Diagramas de fases

- 11.51** (a) ¿Cuál es el significado del punto crítico en un diagrama de fases? (b) ¿Por qué la línea que separa a las fases líquida y gaseosa terminan en el punto crítico?
- 11.52** (a) ¿Cuál es el significado del punto triple en un diagrama de fases? (b) ¿Podría medir el punto triple del agua por la medición de la temperatura en un recipiente en el cual el vapor de agua, el agua líquida y el hielo están en equilibrio bajo condiciones de una atmósfera de aire? Explique su respuesta.
- 11.53** Haga referencia a la figura 11.27(a), y describa todos los cambios de fase que pudieran ocurrir en cada uno de los siguientes casos: (a) Originalmente el vapor de agua a 0.005 atm a -0.5 °C se comprime lentamente a temperatura constante hasta que la presión final es de 20 atm. (b) Originalmente el agua a 100.0 °C y 0.50 atm se enfría a presión constante hasta que la temperatura es de -10 °C.
- 11.54** Haga referencia a la figura 11.27(b), y describa los cambios de fase (y las temperaturas a las cuales ocurren) cuando el CO₂ se calienta de -80 a -20 °C (a) a una presión constante de 3 atm, (b) a una presión constante de 6 atm.
- 11.55** Elabore un diagrama de fases genérico para una sustancia que tiene una fase sólida más densa que la fase líquida. Clasifique las regiones, líneas y puntos.
- 11.56** Los puntos de fusión y de ebullición normales del O₂ son -218 y -183 °C, respectivamente. Su punto triple está en -219 °C y 1.14 torr, y su punto crítico está en -119 °C y 49.8 atm. (a) Elabore el diagrama de fases para el O₂, muestre los cuatro puntos dados e indique el área en la cual cada fase es estable. (b) ¿Flotará el O₂(s) sobre O₂(l)? Explique su respuesta. (c) Al calentarse el O₂ sólido, ¿se sublimará o se fundirá a una presión de 1 atm?

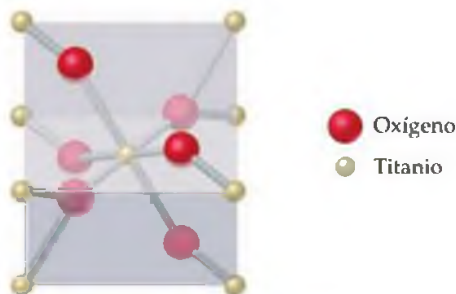
Estructuras de los sólidos

- 11.57** (a) Dibuje una figura que represente un sólido cristalino en el nivel atómico. (b) Ahora dibuje una figura que represente un sólido amorfo en el nivel atómico.
- 11.58** La sílice amorfa tiene una densidad de aproximadamente 2.2 g/cm³, mientras que la densidad del cuarzo cristalino es de 2.65 g/cm³. Explique esta diferencia en las densidades.
- 11.59** La tausonita, un mineral compuesto por Sr, O y Ti, tiene una celda unitaria cúbica como la que aparece en el dibujo. (a) ¿Cuál es la fórmula química de este mineral? (b) Es fácil ver que el Ti está coordinado por seis átomos de oxígeno, debido a que el átomo de Ti se localiza en el centro de la celda unitaria. Para ver el entorno de coordinación completo de los otros iones, tenemos que considerar las celdas unitarias vecinas. ¿Cuántos oxígenos están coordinados con el estroncio?



- 11.60** El rutilo es un mineral compuesto por Ti y O. Su celda unitaria, que aparece a continuación en la figura, contiene átomos de Ti en cada esquina y un átomo de Ti al centro de la celda. Cuatro átomos de O están en las caras opuestas

de la celda, y dos se encuentran completamente dentro de la celda. (a) ¿Cuál es la fórmula química de este mineral? (b) ¿Cuál es la naturaleza del enlace que mantiene al sólido unido? (c) ¿Cuál es el número de coordinación de cada átomo?



- 11.61** El iridio se cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras con una longitud de arista de 3.833 Å. El átomo en el centro de la cara está en contacto con los átomos de las esquinas, como aparece en la figura. (a) Calcule el radio atómico de un átomo de iridio. (b) Calcule la densidad del metal iridio.



- 11.62** El metal aluminio se cristaliza en una estructura cúbica de empaquetamiento compacto (celda unitaria centrada en las caras, figura 11.34). (a) ¿Cuántos átomos de aluminio existen en la celda unitaria? (b) ¿Cuál es el número de coordinación para cada átomo de aluminio? (c) Asuma que los átomos de aluminio se pueden representar como esferas, como aparece en el dibujo para el ejercicio 11.61. Si

el átomo de Al tiene un radio de 1.43 Å, ¿cuál es la longitud de un lado de la celda unitaria? (d) Calcule la densidad del metal aluminio.

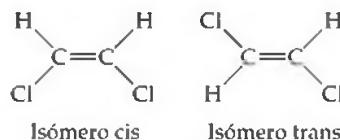
- 11.63** Un elemento se cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La arista de la celda unitaria es de 2.86 Å, y la densidad del cristal es de 7.92 g/cm³. Calcule el peso atómico del elemento.
- 11.64** El KCl tiene la misma estructura que el NaCl. La longitud de la celda unitaria es de 628 pm. La densidad del KCl es 1.984 g/cm³, y su masa molecular es 74.55 uma. Mediante el uso de esta información, calcule el número de Avogadro.
- 11.65** El NaF tiene la misma estructura que el NaCl. (a) Utilice los radios iónicos del capítulo 7 para estimar la longitud de la arista de la celda unitaria para NaF. (b) Utilice el tamaño de la celda unitaria calculado en el inciso (a) para estimar la densidad del NaF.
- 11.66** ¿Cuál es el número de coordinación para (a) Na⁺ en la estructura NaCl, figura 11.35; (b) Zn²⁺ en la celda unitaria de ZnS, figura 11.42(b); (c) Ca²⁺ en la celda unitaria de CaF₂, figura 11.42(c)?
- 11.67** La claustalita es un mineral compuesto por seleniuro de plomo (PbSe). El mineral adopta una estructura del tipo NaCl. La densidad del PbSe a 25 °C es de 8.27 g/cm³. Calcule la longitud de una arista de la celda unitaria del PbSe.
- 11.68** Una forma particular del cinabrio (HgS) adopta la estructura de la zincblenda, figura 11.42(b). La longitud del lado de la celda unitaria es de 5.852 Å. (a) Calcule la densidad del HgS en esta forma. (b) El mineral tiemannita (HgSe) forma también una fase sólida con la estructura de la zincblenda. ¿La longitud de un lado de la celda unitaria en este mineral es de 6.085 Å. ¿Qué explica la longitud más grande de la celda unitaria en la tiemannita? (c) ¿Cuál de las dos sustancias tiene la densidad más alta? ¿Cómo se explica la diferencia en las densidades?

Enlaces en los sólidos

- 11.69** Es posible modificar la temperatura y la presión de un recipiente que contiene gas argón de manera que el gas se solidifique. (a) ¿Cuáles fuerzas intermoleculares existen entre los átomos de argón? (b) ¿El argón sólido es un “sólido de red covalente”? ¿Por qué sí o por qué no?
- 11.70** (a) El silicio es el componente fundamental de los circuitos integrados. El Si tiene la misma estructura que el diamante. ¿El Si es un sólido molecular, metálico, iónico o de red covalente? (b) El dióxido de silicio (sílice) es SiO₂. ¿Qué tipo de sólido esperarías que forme la sílice?
- 11.71** ¿Qué tipos de fuerzas de atracción existen entre las partículas en (a) cristales moleculares, (b) cristales de red covalente, (c) cristales iónicos, (d) cristales metálicos?
- 11.72** Indique el tipo de cristal (molecular, metálico, red covalente o iónico) que cada una de las siguientes sustancias formará al solidificarse: (a) CaCO₃, (b) Pt, (c) ZrO₂ (punto de fusión, 2677 °C), (d) azúcar de mesa (C₁₂H₂₂O₁₁), (e) benceno, (f) I₂.
- 11.73** Los enlaces covalentes se forman tanto en los sólidos moleculares como en los de red covalente. ¿Por qué estos dos tipos de sólidos difieren de manera tan importante en sus durezas y en sus puntos de fusión?
- 11.74** ¿Qué tipo (o tipos) de sólidos cristalinos están caracterizados por cada una de las siguientes condiciones: (a) movilidad alta de los electrones a través de un sólido; (b) suavidad, punto de fusión relativamente bajo; (c) punto de fusión alto y conductividad eléctrica deficiente; (d) red de enlaces covalentes; (e) las partículas cargadas a través de un sólido.
- 11.75** Una sustancia blanca se funde con algo de descomposición a 730 °C. Como un sólido, no conduce electricidad, pero se disuelve en agua para formar una disolución conductora. ¿Qué tipo de sólido (Tabla 11.7) podría ser la sustancia?
- 11.76** Le proporcionan una sustancia blanca que sublima a 3000 °C; el sólido no es conductor de electricidad y es insoluble en agua. ¿Qué tipo de sólido (Tabla 11.7) podría ser esta sustancia?
- 11.77** Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, prediga cuál tendrá el punto de fusión más alto e indique por qué: (a) Ar, Xe; (b) SiO₂, CO₂; (c) KBr, Br₂; (d) C₆Cl₆, C₆H₆.
- 11.78** Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, prediga cuál tendrá el punto de fusión más alto, e indique por qué: (a) HF, HCl; (b) C (grafito), CH₄; (c) KCl, Cl₂; (d) LiF, MgF₂.

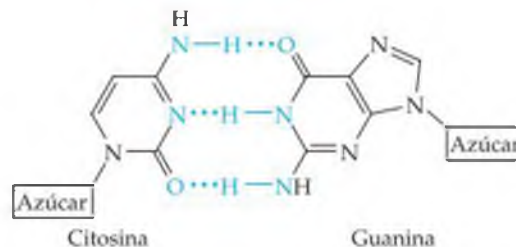
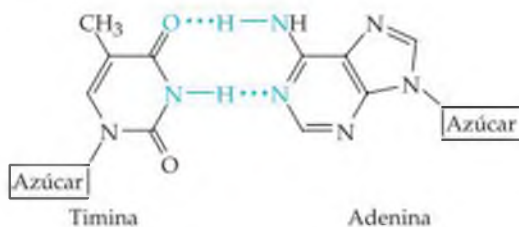
EJERCICIOS ADICIONALES

- 11.79** Mientras las fuerzas de atracción intermoleculares entre las moléculas se incrementan en magnitud, ¿se esperaría que cada una de las siguientes aumente o disminuya en magnitud? (a) presión de vapor, (b) calor de vaporización, (c) punto de ebullición, (d) punto de congelación, (e) viscosidad, (f) tensión superficial, (g) temperatura crítica.
- 11.80** Suponga que tiene dos líquidos moleculares incoloros, uno cuyo punto de ebullición es de $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$, el otro a $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ambos a presión atmosférica. ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto? Para aquellos que no sean correctos, modifique los enunciados para que lo sean. (a) El líquido con el punto de ebullición más alto tiene fuerzas intermoleculares más grandes que el otro. (b) El líquido con el punto de ebullición más bajo debe constar de moléculas no polares. (c) El líquido con el punto de ebullición más bajo tiene un peso molecular más bajo que el que tiene el punto de ebullición más alto. (d) Los dos líquidos tienen presiones de vapor idénticas en sus puntos de ebullición normales. (e) A $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ambos líquidos tienen presiones de vapor de 760 mm Hg.
- 11.81** A continuación aparecen dos isómeros del compuesto plano 1,2-dicloroetileno, junto con sus puntos de ebullición y fusión.



Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	-80.5	-49.8
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	60.3	47.5

- (a) ¿Cuál de los dos isómeros tendrá las fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ¿Esta predicción está sustentada por los datos presentados aquí? (b) De acuerdo con los datos presentados aquí, ¿qué isómero se empaqueta de manera más eficiente en la fase sólida?
- 11.82** En el diclorometano, CH_2Cl_2 ($\mu = 1.60\text{ D}$), la contribución de la fuerza de dispersión a las fuerzas de atracción intermoleculares es aproximadamente cinco veces más grande que la contribución dipolo-dipolo. ¿Se espera que la importancia relativa de los dos tipos de fuerzas de atracción intermoleculares difiera (a) en el dibromometano ($\mu = 1.43\text{ D}$), (b) en el difluorometano ($\mu = 1.93\text{ D}$)? Explique su respuesta.
- 11.83** Cuando un átomo o grupo de átomos se sustituye por un átomo de H en el benceno (C_6H_6), el punto de ebullición se modifica. Explique el orden de los siguientes puntos de ebullición: C_6H_6 ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ($132\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ($156\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($182\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- 11.84** La hélice doble del ADN (Figura 25.40) a nivel atómico parece una escalera torcida, en donde los “peldaños” de la escalera consisten de moléculas que están unidas por enlaces por puente de hidrógeno. Los grupos de azúcares y de fosfatos forman los lados de la escalera. A continuación aparecen las estructuras del “par de bases” adenina-timina (AT) y del par de bases guanina-citosina (GC).



Como puede ver los pares de bases AT se mantienen unidas mediante dos enlaces por puente de hidrógeno, y los pares de bases GC se mantienen unidas mediante tres enlaces por puente de hidrógeno. ¿Cuál par de bases es más estable frente al calentamiento?

- 11.85** El etilenglicol [$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$] es el componente más importante de los anticongelantes. Es un líquido ligeramente viscoso, no muy volátil a temperatura ambiente, con punto de ebullición a $198\text{ }^{\circ}\text{C}$. El pentano (C_5H_{12}), el cual tiene aproximadamente el mismo peso molecular, es un líquido no viscoso ligeramente volátil a temperatura ambiente y cuyo punto de ebullición es de $36.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Explique las diferencias en las propiedades físicas de las dos sustancias.
- 11.86** Mediante el uso de la siguiente lista de puntos de ebullición normales para una serie de hidrocarburos, estime el punto de ebullición normal para el octano, C_8H_{18} : el propano (C_3H_8 , $-42.1\text{ }^{\circ}\text{C}$), el butano (C_4H_{10} , $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), el pentano (C_5H_{12} , $36.1\text{ }^{\circ}\text{C}$), el hexano (C_6H_{14} , $68.7\text{ }^{\circ}\text{C}$), el heptano (C_7H_{16} , $98.4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Explique la tendencia en los puntos de ebullición.
- [11.87]** Observe en la figura 11.21 que existe una válvula de reducción de presión en la línea justo antes de que el CO_2 supercrítico y la cafeína disuelta entren al separador. Sugiera una explicación para la función de esta válvula respecto al proceso general.
- 11.88** (a) Cuando usted se ejercita mucho, suda. ¿Cómo ayuda esto a enfriar su cuerpo? (b) Un matraz con agua se conecta a una bomba de vacío. Unos momentos después de encender la bomba, el agua comienza a hervir. Después de unos minutos, el agua comienza a congelarse. Explique por qué ocurre este proceso.
- [11.89]** La tabla siguiente muestra la presión de vapor del hexafluorobenceno (C_6F_6) como una función de la temperatura:

Temperatura (K)	Presión de vapor (torr)
280.0	32.42
300.0	92.47
320.0	225.1
330.0	334.4
340.0	482.9

(a) Grafique estos datos en forma adecuada y determine si se cumple la ecuación de Clausius-Clapeyron. Si se cumple, utilice su gráfica para determinar ΔH_{vap} para el C_6F_6 . (b) Utilice los datos para determinar el punto de ebullición del compuesto.

- [11.90]** Suponga que la presión de vapor de una sustancia se mide a dos temperaturas diferentes. (a) Mediante el uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 11.1, derive la siguiente relación entre las presiones de vapor, P_1 y P_2 , y las temperaturas absolutas a las que se midieron T_1 y T_2 :

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(b) La gasolina es una mezcla de hidrocarburos, uno de los componentes más importantes es el octano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. El octano tiene una presión de vapor de 13.95 torr a 25 °C y una presión de vapor de 144.78 torr a 75 °C. Utilice estos datos y la ecuación del inciso (a) para calcular el calor de vaporización del octano. (c) Mediante el uso de la ecuación del inciso (a) y los datos del inciso (b), calcule el punto de ebullición normal del octano. Compare su respuesta con la obtenida en el ejercicio 11.86. (d) Calcule la presión de vapor del octano a -30 °C.

- [11.91] Los datos que aparecen a continuación presentan las temperaturas a las cuales se alcanzan ciertas presiones de vapor para el diclorometano (CH_2Cl_2) y el yoduro de metilo (CH_3I):

Presión de vapor (torr):	10.0	40.0	100.0	400.0
T para CH_2Cl_2 (°C):	-43.3	-22.3	-6.3	24.1
T para CH_3I (°C):	-45.8	-24.2	-7.0	25.3

(a) ¿Cuál de las dos sustancias se espera que tenga las fuerzas dipolo-dipolo más grandes? ¿Cuál se espera que tenga las fuerzas de dispersión de London más grandes? De acuerdo con sus respuestas, explique por qué es difícil predecir cuál compuesto es el más volátil. (b) ¿Cuál compuesto espera que tenga el punto de ebullición más alto? Verifique su respuesta en un libro de referencia como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (c) El orden de volatilidad de estas dos sustancias cambia al incrementarse la temperatura. ¿Qué cantidad debe ser diferente para estas dos sustancias con el objeto de que ocurra este fenómeno? (d) Justifique su respuesta del inciso (c) mediante una gráfica apropiada.

- 11.92 Los elementos xenón y oro tienen ambas estructuras de estado sólido con celdas unitarias centradas en las caras, no obstante, el Xe se funde a -112 °C y el oro se funde a 1064 °C. Explique esta enorme diferencia entre los puntos de fusión.
- 11.93 En el capítulo 7 vimos que el Li reacciona con oxígeno para formar óxido de litio, Li_2O , mientras que los metales alcalinos más grandes reaccionan con oxígeno para formar peróxidos (como el Na_2O_2 , K_2O_2 , etc.). El origen de este curioso

patrón de reactividad está relacionado con los tamaños relativos del catión, del anión y de su estequiometría general. El Li_2O se cristaliza con una estructura llamada estructura antifluorita. Esta estructura es idéntica a la estructura de la fluorita que aparece en la figura 11.42(c), pero los cationes y los aniones están intercambiados. (a) En el Li_2O , ¿cuáles son los números de coordinación de cada ión? (b) Al incrementarse el radio del catión, ¿aumentará o disminuirá el número de coordinación (asuma que el tamaño del anión no cambia)? (c) ¿Por qué cree que la estructura antifluorita se torna inestable en los compuestos de A_2O ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) de los iones metálicos alcalinos más pesados?

- 11.94 El oro se cristaliza en una celda unitaria centrada en las caras que tiene una longitud de arista de 4.078 Å. El átomo en el centro de la cara está en contacto con los átomos de la esquina, como aparece en el dibujo del ejercicio 11.61. (a) Calcule el radio aparente de un átomo de oro en su estructura. (b) Calcule la densidad del metal oro.

- 11.95 (a) Explique por qué los rayos X se pueden utilizar para medir las distancias atómicas en los cristales pero no lo puede hacer la luz visible. (b) ¿Por qué el CaCl_2 no puede tener la misma estructura cristalina que el NaCl ?

- 11.96 En su estudio acerca de la difracción de los rayos X, William y Lawrence Bragg determinaron que la relación entre la longitud de onda de la radiación (λ), el ángulo al cual la radiación se difracta (θ), y la distancia entre las capas de los átomos en el cristal que ocasionan la difracción (d) está dada por $n\lambda = 2d \sin \theta$. (a) Los rayos X de un tubo de rayos X de cobre que tiene una longitud de onda de 1.54 Å se difracta con un ángulo de 14.22 grados por silicio cristalino. Mediante el uso de la ecuación de Bragg, calcule el espacio interplanar en el cristal, asumiendo que $n = 1$ (difracción de primer orden). (b) Repita el cálculo del inciso (a) pero para el caso en el que $n = 2$ (difracción de segundo orden).

- [11.97] (a) La densidad del diamante [Figura 11.41(a)] es de 3.5 g/cm³, y la del grafito [Figura 11.41(b)] es de 2.3 g/cm³. De acuerdo con la estructura del buckminsterfullereno (Figura 11.43), ¿cuál sería la densidad en relación a estas dos formas del carbono? (b) Los estudios de la difracción de rayos X del buckminsterfullereno muestran que tiene una red cúbica centrada en las caras de moléculas de C_{60} . La longitud de un lado de la celda unitaria es de 14.2 Å. Calcule la densidad del buckminsterfullereno.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 11.98 El espinel es un mineral que contiene 37.9% de Al, 17.1% de Mg y 45.0% de O, en masa, y tiene una densidad de 3.57 g/cm³. La celda unitaria es cúbica, con una longitud de arista de 809 pm. ¿Cuántos átomos de cada tipo hay en la celda unitaria?
- 11.99 (a) A nivel molecular, ¿cuál es el factor responsable del incremento constante de la viscosidad al incrementarse el peso molecular en las series de hidrocarburos que aparecen en la tabla 11.4? (b) Aunque la viscosidad varía sobre un factor de más de dos en las series del hexano al nonano, la tensión superficial a 25 °C aumenta solamente alrededor de 20% en la misma serie. ¿Cómo explica esto? (c) el alcohol *n*-octílico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$, tiene una viscosidad de $1.01 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$, más grande que el nonano, el cual tiene

aproximadamente el mismo peso molecular. ¿Cómo explica esta diferencia? ¿Cómo relaciona su respuesta con la diferencia en los puntos de ebullición normales para estas dos sustancias?

- 11.100 La acetona ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$, se utiliza mucho como disolvente industrial. (a) Represente la estructura de Lewis para la molécula de acetona, y prediga la geometría alrededor de cada átomo de carbono. (b) ¿La molécula de acetona es polar o no polar? (c) ¿Qué tipos de fuerzas de atracción intermoleculares existen entre las moléculas de la acetona? (d) El 1-propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, tiene un peso molecular muy similar al de la acetona, aunque la acetona hierve a 56.5 °C y el 1-propanol hierve a 97.2 °C. Explique la diferencia.

- 11.101** La tabla que aparece a continuación muestra los calores de vaporización molares para diversos compuestos orgánicos. Utilice ejemplos específicos de la lista para ilustrar la forma en que el calor de vaporización varía con (a) masa molar, (b) forma molecular, (c) polaridad molecular, (d) interacciones entre enlaces por puente de hidrógeno. Explique estas comparaciones en términos de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en acción (podría ser útil dibujar la fórmula estructural de cada compuesto).

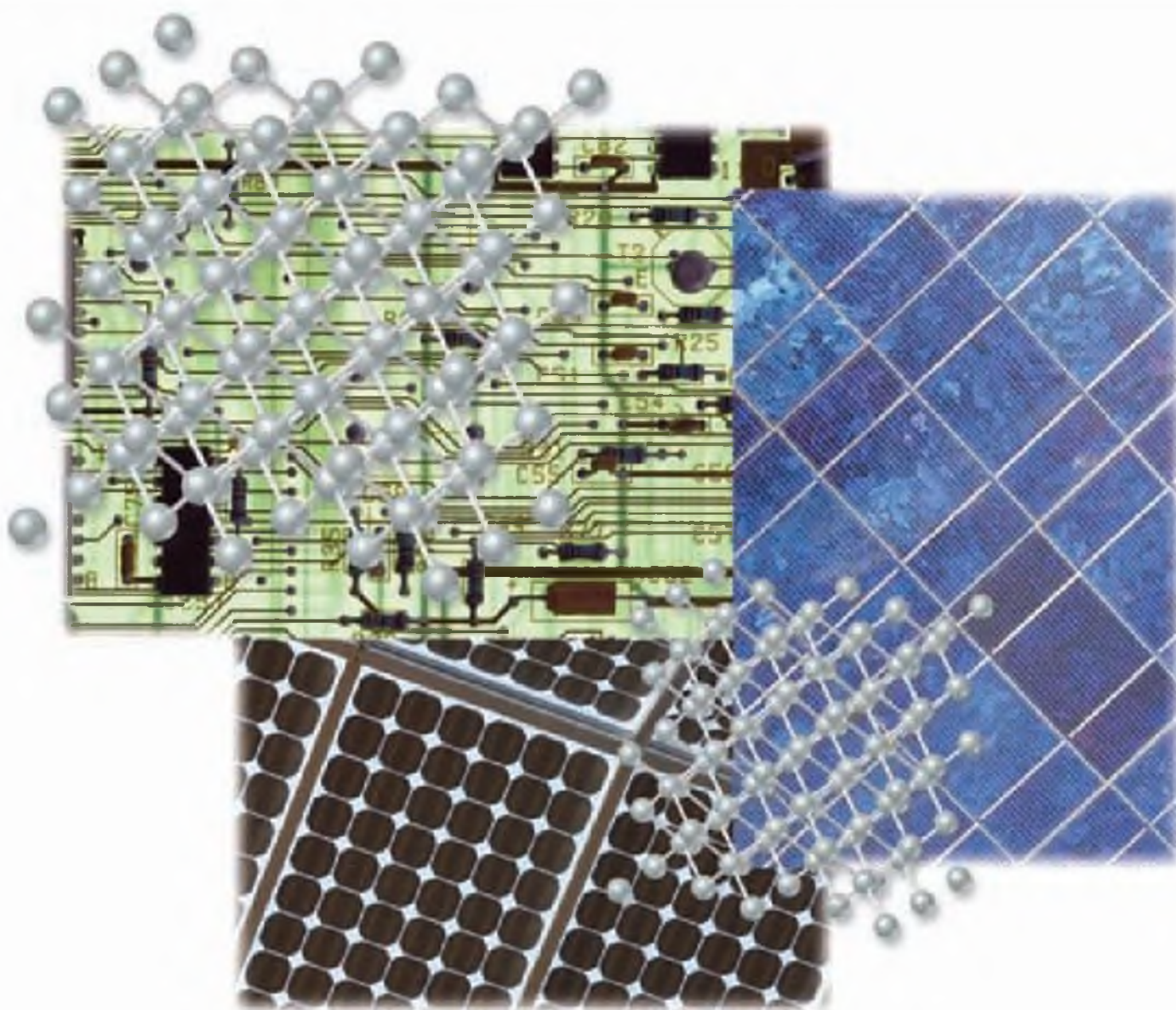
Compuesto	Calor de vaporización (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	19.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	27.6
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	31.8
CH_3COCH_3	32.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	33.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	47.3

- 11.102** El butano líquido, C_4H_{10} , se almacena en cilindros para utilizarse como combustible. El punto de ebullición normal del butano es de -0.5°C . (a) Suponga que el tanque está bajo el sol y alcanza una temperatura de 35°C . ¿Esperaría que la presión del tanque fuera mayor o menor que la presión atmosférica? ¿De qué manera la presión dentro del tanque depende de la cantidad de butano líquido que hay dentro? (b) Suponga que la válvula del tanque está abierta y se escapan con rapidez unos cuantos litros de butano. ¿Qué sucedería con la temperatura del butano líquido que quedó en el tanque? Explique su respuesta. (c) ¿Cuánto calor se debe agregar para vaporizar 250 g de butano si su calor de vaporización es de 21.3 kJ/mol ? ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de butano a 755 torr y 35°C ?
- [11.103]** Mediante el uso de la información en los apéndices B y C, calcule el número mínimo de gramos de propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, que deben hacer combustión para proporcionar la energía necesaria para convertir 5.50 kg de hielo a -20°C a agua líquida a 75°C .
- 11.104** En cierto tipo de reactor nuclear, el metal sodio líquido se utiliza como un enfriador circulante en un sistema cerrado, protegido del contacto con el aire o con el agua. Muy parecido al refrigerante que circula en un motor de automóvil, el sodio líquido distribuye el calor desde el núcleo caliente del reactor hacia los intercambiadores de calor. (a) ¿Qué propiedades del sodio líquido son de especial importancia en esta aplicación? (b) La viscosidad del sodio líquido varía con la temperatura de la siguiente manera:

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Viscosidad ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$)
100	7.05×10^{-4}
200	4.50×10^{-4}
300	3.45×10^{-4}
600	2.10×10^{-4}

¿Qué fuerzas dentro del sodio líquido podrían ser las de mayor contribución a la viscosidad? ¿Por qué la viscosidad disminuye al incrementarse la temperatura?

- 11.105** La presión de vapor de un líquido volátil se puede determinar burbujeando lentamente un volumen conocido de gas a través de éste a una temperatura y presión conocidas. En un experimento, 5.00 L de gas N_2 se pasaron a través de 7.2146 g de benceno líquido, C_6H_6 , a 26.0°C . El líquido remanente después del experimento pesa 5.1493 g. Asumiendo que el gas se satura con vapor de benceno y que el volumen total de gas y la temperatura permanecen constantes, ¿cuál es la presión de vapor del benceno en torr?
- 11.106** La humedad relativa del aire es igual a la relación de la presión parcial del agua en el aire para equilibrar la presión de vapor del agua a la misma temperatura, por 100%. Si la humedad relativa del aire es de 58% y su temperatura es de 68°F , ¿cuántas moléculas de agua están presentes en un cuarto que mide $12\text{ ft} \times 10\text{ ft} \times 8\text{ ft}$?
- 11.107** Utilice una fuente de referencia como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para comparar los puntos de fusión y ebullición de los siguientes pares de sustancias inorgánicas: (a) W y WF_6 , (b) SO_2 y SF_6 , (c) SiO_2 y SiCl_4 . Explique las diferencias importantes observadas en términos de sus posibles estructuras y enlaces.

MATERIALES
MODERNOS

AQUÍ, ALLÁ Y POR DOQUIER. El elemento silicio es el componente principal de los chips de procesamiento de las computadoras y de los paneles solares comerciales.

12.1 Clases de materiales

Caracterizaremos los materiales de acuerdo con sus interacciones de enlaces predominantes y con su capacidad de conducir la electricidad. Los sólidos iónicos tienen electrones localizados y son *aislantes*. Los sólidos de redes covalentes también tienen electrones localizados pero, en algunos casos, la conductividad puede deberse a electrones excitados o a impurezas añadidas, por lo que se les conoce como *semiconductores*. Los electrones de valencia de los sólidos metálicos se comparten de manera colectiva, lo que da como resultado una conductividad eléctrica mayor.

12.2 Estructura electrónica de los materiales

Veremos que el comportamiento de los electrones de sólidos voluminosos puede explicarse mediante las reglas de la teoría del orbital molecular. El gran número de átomos en un sólido da lugar a *bandas* de energía permitida en vez de orbitales moleculares discretos. Las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales dependen del llenado de estas bandas.

12.3 Semiconductores

Después estudiaremos a los semiconductores, donde hay un espacio de energía entre las bandas llenas y las vacías, llamado *espacio de banda*. El tamaño del espacio de banda puede controlarse manipulando el traslape de los orbitales y la polaridad de enlace. La conductividad de los semiconductores puede controlarse añadiendo de forma intencional cantidades controladas de impurezas llamadas *dopantes*. Es posible construir una variedad de dispositivos tecnológicos importantes a partir de semiconductores, incluyendo los chips de computadoras, celdas solares y diodos emisores de luz (LEDs).

12.4 Materiales cerámicos

Investigaremos una clase de materiales conocidos como *cerámicos*, los cuales son sólidos inorgánicos, como los óxidos, nitruros, carburos y silicatos, que son muy resistentes al calor, corrosión y deterioro. Muchos cerámicos son más resistentes y ligeros que los metales, pero sus aplicaciones están un tanto limitadas por su naturaleza quebradiza.

12.5 Superconductores

Analizaremos los materiales con la notable capacidad de conducir la electricidad sin resistencia alguna cuando son enfriados hasta temperaturas bajas. Otra propiedad inusual de los *superconductores* es que emiten campos magnéticos.

12.6 Polímeros y plásticos

Después analizaremos a los *polímeros*; moléculas largas como cadenas, en donde la unidad monomérica que consiste de una pequeña molécula se repite muchas veces. Veremos cómo las formas, interacciones y enlaces entre las cadenas poliméricas afectan las propiedades físicas.

12.7 Biomateriales

Veremos que los materiales utilizados en aplicaciones biomédicas deben satisfacer requerimientos especiales para que sean compatibles con los organismos vivos. También veremos diversos ejemplos de *biomateriales* y cómo funcionan en aplicaciones como válvulas cardíacas, tejidos artificiales e injertos vasculares.

12.8 Cristales líquidos

Aprenderemos que cuando algunas sustancias se calientan, en lugar de pasar directamente de la fase sólida a la líquida, pasan a través de una fase cristalina líquida intermedia que posee parte del orden estructural de un sólido y parte de la libertad de movimiento que tienen los líquidos. Los *cristales líquidos* se utilizan mucho en las pantallas electrónicas.

12.9 Nanomateriales

Explicaremos cómo cambian las propiedades físicas y químicas de los materiales voluminosos cuando sus cristales se vuelven muy pequeños. Estos efectos comienzan a presentarse cuando los materiales tienen tamaños del orden de 1-100 nm. Los materiales que aprovechan estos efectos se conocen colectivamente como *nanomateriales*.

EL MUNDO MODERNO ESTÁ LLENO DE “COSAS”; materiales que se utilizan para fabricar computadoras, discos compactos, teléfonos celulares, lentes de contacto, esquís, muebles y un sinnúmero de objetos. Los químicos han contribuido al descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales, inventando sustancias nuevas

por completo, y desarrollando los medios para procesar los materiales presentes en la naturaleza para formar fibras, películas, recubrimientos, adhesivos y sustancias con propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas especiales. En este capítulo explicaremos los tipos de materiales, sus propiedades y sus aplicaciones en la sociedad moderna. Nuestro objetivo es mostrar cómo podemos comprender las propiedades físicas o químicas de los materiales aplicando los principios que vimos en los capítulos anteriores.

Este capítulo demuestra el gran hecho de que *las propiedades observables, macroscópicas de los materiales son el resultado de estructuras y procesos en los niveles atómicos y moleculares.*

12.1 CLASES DE MATERIALES

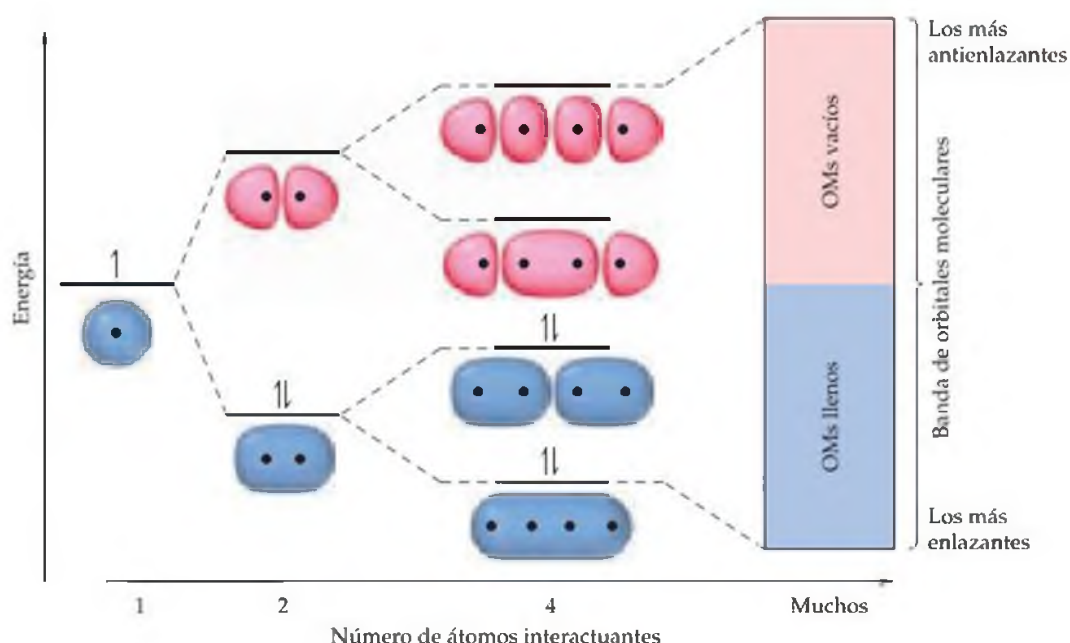
Cuando decimos “material”, en general nos referimos a una sustancia o mezcla de sustancias que se mantienen juntas por medio de enlaces químicos fuertes a través de toda la muestra; en otras palabras, sólidos de redes covalentes, sólidos iónicos y sólidos metálicos. ∞ (Sección 11.8) Las propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y magnéticas de estas sustancias tienen diversos usos tecnológicos. Como los tipos de materiales y sus aplicaciones son tan diversos, es necesario un sistema para clasificarlos. Una posibilidad es hacer una clasificación de acuerdo con el tipo de enlace que mantiene unidos a los átomos: iónicos, covalentes o metálicos. Otra organización posible sería clasificar a los materiales de acuerdo con su conductividad eléctrica: **aislantes**, **semiconductores** o **conductores**. Debido a que tanto los enlaces como la conductividad dependen del comportamiento de los electrones, estos dos esquemas de clasificación están relacionados.

En el caso de los sólidos iónicos, los electrones de valencia se localizan predominantemente en los aniones. La naturaleza localizada de los electrones da lugar al comportamiento aislante. En los sólidos metálicos los electrones de valencia están deslocalizados y son compartidos de manera colectiva. La naturaleza deslocalizada de los electrones de valencia hace posible que los electrones se muevan libremente a través de la muestra y es responsable de la conductividad eléctrica y térmica elevada de los metales. En el caso de los sólidos de redes covalentes los electrones están localizados en los enlaces covalentes. Esta localización limita la conductividad, pero en muchos de estos materiales la conductividad puede producirse si la luz, el calor o un campo eléctrico excita a algunos de los electrones. Por lo tanto, muchos sólidos de redes covalentes son clasificados como semiconductores, ya que tienen conductividades que son intermedias entre los metales y los aislantes. En este capítulo explicaremos con detalle a los semiconductores y sus aplicaciones. También consideraremos a los materiales cerámicos, los cuales representan un tipo importante de materiales que normalmente son aislantes. Dejaremos la explicación detallada del tipo más grande de conductores, los metales, para el capítulo 23.

También hay ejemplos de materiales funcionales y estructurales entre los sólidos moleculares. En estos materiales las fuerzas intermoleculares que aprendimos en el capítulo 11 (fuerzas de dispersión de London, interacciones dipolo-dipolo y enlaces por puente de hidrógeno) desempeñan una función importante. Debido a que las fuerzas intermoleculares son relativamente débiles, los materiales moleculares con frecuencia son más blandos que los materiales con redes extendidas de enlaces químicos. Por lo tanto, a los materiales moleculares con frecuencia se les conoce como materiales “blandos”, mientras que a los sólidos extendidos se les conoce como materiales “duros”. En este capítulo estudiaremos dos tipos importantes de materiales blandos: los polímeros y los cristales líquidos. Ambos son ejemplos de sólidos moleculares, en los cuales las fuerzas intermoleculares dan lugar a propiedades inusuales que son la base de las aplicaciones tecnológicas importantes.

12.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS MATERIALES

Para comprender la relación entre la conductividad y los enlaces, consideremos cómo interactúan los orbitales atómicos en un sólido cristalino. En un cristal hay muchos átomos, cada uno con sus propios orbitales atómicos. Estos orbitales atómicos se traslapan y se combinan para dar varios orbitales moleculares. No obstante, los conceptos de enlaces que aplican para una molécula diatómica sencilla también aplican para un cristal con una enorme cantidad de átomos. Repasemos un poco algunas de las reglas básicas de la teoría del orbital molecular. ∞ (Sección 9.7) Primero, los orbitales atómicos se combinan en una molécula para formar orbitales moleculares que pueden extenderse a lo largo de toda la molécula. Segundo, un orbital molecular dado puede contener hasta dos electrones, de acuerdo con el nivel de energía del orbital molecular y de cuántos electrones tiene la molécula. Por último,



◀ **Figura 12.1** Los niveles de energía discretos de las moléculas en los sólidos se transforman en bandas continuas. Ilustración esquemática de las energías y el llenado de los orbitales moleculares de una cadena lineal de átomos de hidrógeno conforme aumenta el número de átomos. Los orbitales moleculares que tienen electrones están coloreados con azul, mientras que los vacíos aparecen en rosa. Cuando la cadena se vuelve muy larga, casi no hay separación entre los niveles de energía, y la cadena presenta una banda continua de niveles de energía.

el número de orbitales moleculares de una molécula es igual al número de orbitales atómicos que se combinan para formar los orbitales moleculares.

Las estructuras electrónicas de los sólidos voluminosos y de moléculas pequeñas presentan muchas similitudes, así como algunas diferencias importantes. Para ilustrar esto, considere el siguiente experimento. ¿Cómo cambia el diagrama de orbitales moleculares de una cadena de átomos de hidrógeno cuando aumentamos la longitud de la cadena (Figura 12.1)? En el caso de un átomo de hidrógeno sólo hay un orbital 1s semilleno. Para dos átomos el diagrama de orbitales moleculares corresponde al diagrama de orbitales moleculares de una molécula de H_2 que consideramos detalladamente en el capítulo 9. (Sección 9.7) En el caso de una cadena de cuatro átomos ahora hay cuatro orbitales moleculares. Éstos varían del orbital de energía más baja, en donde las interacciones de los orbitales son totalmente de enlace (0 planos nodales), hasta el orbital de energía más alta, en donde todas las interacciones de los orbitales son de antienlace (un plano nodal entre cada par de átomos).

Conforme aumenta la longitud de la cadena, el número de orbitales moleculares también aumenta. Por fortuna podemos aplicar algunos conceptos generales, sin importar la longitud de la cadena. Primero, los orbitales moleculares de menor energía siempre son los más enlazantes, mientras que los orbitales moleculares de mayor energía son los más antienlazantes. En el medio, las interacciones de enlace y de antienlace tienden a equilibrarse. Segundo, debido a que cada átomo de hidrógeno sólo tiene un orbital atómico, el número de orbitales moleculares es igual al número de átomos de hidrógeno en la cadena. Dado el hecho de que cada átomo de hidrógeno tiene un electrón, esto significa que la mitad de los orbitales moleculares estarán completamente ocupados, mientras que la otra mitad estará vacía, independientemente de la longitud de la cadena.*

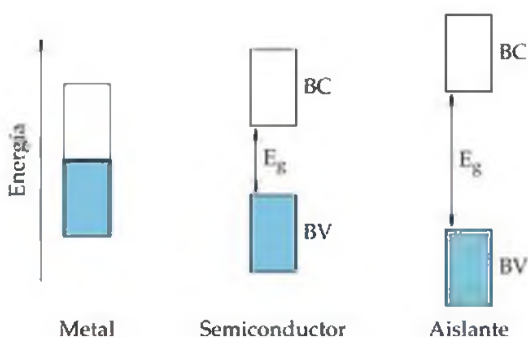
Si la longitud de la cadena es muy larga, hay tantos orbitales moleculares que la separación de energía entre ellos se vuelve extremadamente pequeña, lo que ocasiona la formación de una **banda** continua de estados de energía (Figura 12.1). En el caso de los sólidos voluminosos que explicaremos más adelante en este capítulo, el número de átomos es muy grande. Como consecuencia, sus estructuras electrónicas consistirán en bandas, como se aprecia en las cadenas muy largas de átomos de hidrógeno, en lugar de orbitales moleculares discretos. Las estructuras electrónicas de la mayoría de los materiales son más complicadas, debido a que tenemos que considerar más de un tipo de orbitales atómicos en cada átomo. Como cada tipo de orbital puede originar su propia banda, la estructura electrónica de un sólido consistirá en una serie de bandas. Como resultado, la estructura electrónica de un sólido voluminoso se conoce como una **estructura de banda**.

*Esto es totalmente cierto sólo en el caso de las cadenas con un número par de átomos.

TABLA 12.1 ■ Propiedades electrónicas de los materiales comunes*

Material	Tipo	Energía del espacio de banda, kJ/mol	Energía del espacio de banda, eV	Conductividad, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
SiO ₂	Aislante	~870	~9	$< 10^{-18}$
Al ₂ O ₃	Aislante	~850	~8.8	$< 10^{-14}$
C (diamante)	Aislante	~530	~5.5	$< 10^{-18}$
Si	Semiconductor	110	1.1	5×10^{-6}
Ge	Semiconductor	65	0.67	0.02
Al	Metal	—	—	3.8×10^5
Cu	Metal	—	—	5.9×10^5
Ag	Metal	—	—	6.3×10^5
Au	Metal	—	—	4.3×10^5

*Las energías de los espacios de banda y las conductividades son valores a temperatura ambiente. Los electrón volts (eV) se utilizan comúnmente como unidades de energía en la industria de los semiconductores; $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.



▲ **Figura 12.2 Bandas de energía de los metales, semiconductores y aislantes.** Los metales se caracterizan por tener electrones de mayor energía ocupando una banda parcialmente llena. Los semiconductores y los aislantes tienen un espacio de energía que separa a la banda completamente llena (coloreada en azul) de la banda vacía (sin color), conocida como espacio de banda y representada por el símbolo E_g . La banda llena se conoce como banda de valencia (BV), y la banda vacía se conoce como banda de conducción (BC). Los semiconductores tienen un espacio de banda más pequeño que los aislantes.

Las estructuras de bandas de los metales, semiconductores y aislantes difieren mucho entre sí (Figura 12.2 ▲). El número de electrones en los metales es tal que la banda de mayor energía se llena sólo parcialmente. Para conducir la electricidad, los electrones deben poder moverse con facilidad desde los orbitales llenos hasta los vacíos. En los metales casi no hay un costo energético por el hecho de que los electrones salten de la parte ocupada, inferior de la banda, la cual está parcialmente llena, hasta la parte vacía, superior de la misma banda. Ésta es la razón por la que los metales conducen la electricidad con tanta facilidad, como ilustran las enormes diferencias entre las conductividades de los metales, semiconductores y aislantes (Tabla 12.1 ▲). De acuerdo con esta clasificación, la cadena semi infinita de átomos de hidrógeno que analizamos antes se comportaría como un metal. En condiciones normales esto no ocurre, ya que el hidrógeno forma moléculas diatómicas en lugar de cadenas largas (o cristales tridimensionales). Sin embargo, estudios teóricos sugieren que el hidrógeno se vuelve metálico bajo condiciones de presiones elevadas. Se cree que el hidrógeno que rodea a los núcleos rocosos de los planetas gigantes gaseosos, como Júpiter y Saturno, es metálico.

En el caso de los semiconductores y de los aislantes un espacio de energía, conocido como **espacio de banda**, separa a una banda completamente llena de una banda vacía. Los electrones de estos materiales no se mueven con tanta facilidad, debido a que deben ser excitados a través del espacio antes de que puedan volverse deslocalizados y moverse a través del sólido. La situación es análoga al espacio de energía que existe entre el orbital molecular ocupado más elevado y el orbital molecular desocupado más bajo de una molécula. ∞ (Sección 9.8: “La química en acción: orbitales y energía”) Los semiconductores son conductores moderados, pero mucho menos que los metales debido a que la presencia de un espacio de banda disminuye la probabilidad de que un electrón tendrá la energía suficiente a cualquier temperatura dada para saltar el espacio. La diferencia entre los semiconductores y los aislantes radica en el tamaño del espacio de banda. En general, si el espacio de banda es mucho mayor que 3 eV, a un material se le clasifica como aislante.

12.3 SEMICONDUCTORES

Los semiconductores pueden dividirse en dos tipos, **semiconductores elementales**, los cuales sólo contienen un tipo de átomo, y **semiconductores compuestos**, los cuales están formados por dos o más elementos. A temperatura ambiente los únicos semiconductores elementales son el silicio, el germanio, el estaño gris y el carbono en forma de grafito.* ¿Qué característica especial hace que estos elementos sean semiconductores, mientras que sus vecinos son metales o aislantes? Primero, observe que cada uno de estos elementos pertenece al grupo 4A. Segundo, con excepción del grafito, todos estos elementos adoptan la misma estructura cristalina del diamante. ∞ (Sección 11.8) En esta estructura, cuatro átomos en una geometría de coordinación tetraédrica rodean a cada átomo (Figura 12.3 ►).

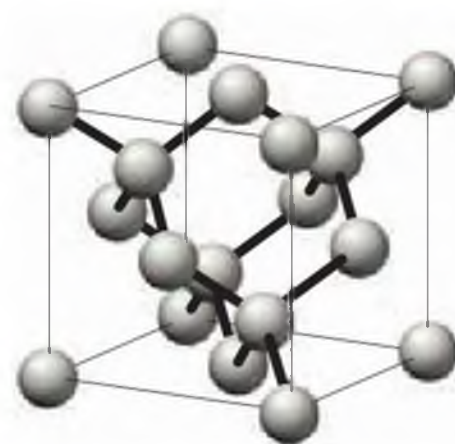
*El grafito es inusual. Dentro de las capas el grafito es casi metálico, pero entre ellas es un semiconductor. ∞ (Sección 11.8)

Cuando los orbitales atómicos s y p se traslapan, forman orbitales moleculares de enlace y orbitales moleculares de antienlace. Cada par de orbitales s se traslapan para dar un orbital molecular de enlace y uno de antienlace, mientras que al mismo tiempo los orbitales p se traslapan para dar tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. Los grandes números de átomos en un cristal voluminoso dan lugar a la formación de bandas (Figura 12.4 ♥). A la banda que se forma a partir de los orbitales moleculares de enlace se le conoce como **banda de valencia**, mientras que a la banda que se forma a partir de los orbitales de antienlace se le conoce como **banda de conducción**. En un semiconductor la banda de valencia se llena con los electrones, y la banda de conducción está vacía. Estas dos bandas están separadas por el espacio de banda, E_g .

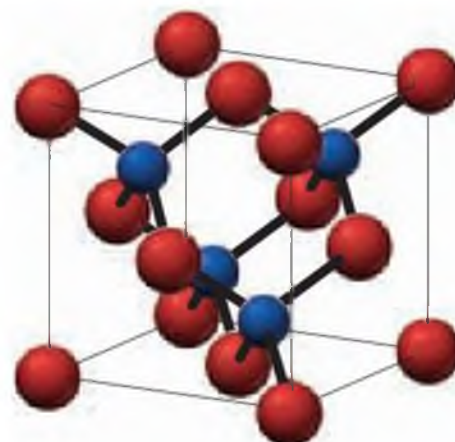
Como mencionamos en el párrafo anterior, cada par de átomos del sólido genera cuatro orbitales moleculares de enlace y cuatro de antienlace. Como cada orbital molecular puede dar cabida a dos electrones, esto significa que los orbitales moleculares de enlace pueden tener ocho electrones por cada par de átomos, o cuatro electrones por átomo. En el caso de los elementos del grupo 4A esto es igual al número de electrones de valencia, lo cual explica por qué los semiconductores elementales pertenecen al grupo 4A.

Los semiconductores compuestos mantienen el mismo número de electrones de valencia promedio que los semiconductores elementales: cuatro por átomo. Por ejemplo, el galio, Ga, se encuentra en el grupo 3A de la tabla periódica, y el arsénico, As, en el grupo 5A. En el arseniuro de galio, GaAs, cada átomo de Ga contribuye con tres electrones y cada átomo de As contribuye con cinco, lo cual promedia cuatro por átomo, el mismo número que en el silicio o el germanio. El GaAs es de hecho un semiconductor, como lo son el silicio y el germanio. De forma similar, el InP, donde el indio proporciona tres electrones de valencia y el fósforo contribuye con cinco, y el CdTe, donde el cadmio proporciona dos electrones de valencia y el telurio seis, también son semiconductores, ya que mantienen un promedio de cuatro electrones de valencia por átomo.

El GaAs, InP y CdTe se cristalizan con una estructura de zincblenda. (Sección 11.8) Aunque la estructura de la zincblenda puede describirse como una red de aniones cúbica centrada en las caras, con los cationes en los huecos del tetraedro, como vimos en el capítulo 11, también puede describirse (tal vez de forma más sencilla) a partir de la estructura del diamante. La estructura de la zincblenda puede generarse a partir de la estructura del diamante si cambiamos la mitad de los átomos de carbono por los del zinc (o galio), y la otra mitad por azufre (o arsénico) (Figura 12.3). En esta estructura, cada átomo está rodeado por un tetraedro de átomos del tipo opuesto. Es decir, en el arseniuro de galio cada átomo de galio está rodeado por cuatro átomos de arsénico, y viceversa. Esta estructura comúnmente se observa entre los semiconductores compuestos.

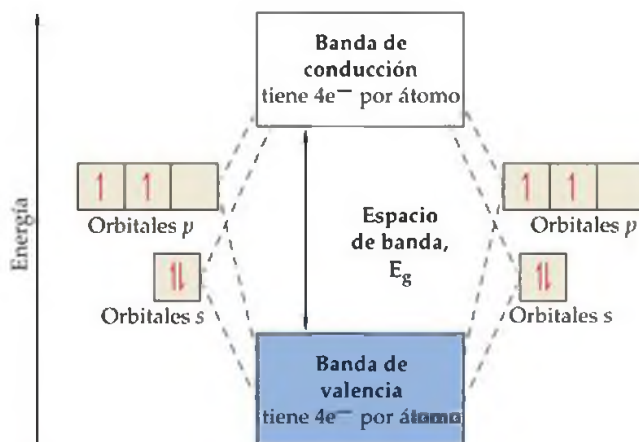


Si



GaAs

▲ **Figura 12.3 Estructuras del silicio y del arseniuro de galio.** La estructura cristalina del silicio (arriba) es la misma que la estructura del diamante. En esta estructura, cada átomo está coordinado tetraédricamente. La estructura cristalina del arseniuro de galio (abajo) es similar a la del diamante y el silicio, pero ahora el galio (mostrado en azul) reemplaza a la mitad de los átomos de silicio y el arsénico (mostrado en rojo) reemplaza a la otra mitad.



▲ **Figura 12.4 Estructura de banda electrónica de semiconductores con la estructura del diamante.** En los semiconductores con la estructura del diamante, cada átomo está rodeado por un tetraedro de átomos iguales. Los orbitales atómicos s y p forman orbitales moleculares de enlace que constituyen la banda de valencia, y orbitales moleculares de antienlace que forman la banda de conducción. La banda de valencia completamente llena se encuentra separada de la banda de conducción vacía por el espacio de banda, E_g .

TABLA 12.2 ■ Espacios de banda de los semiconductores elementales y compuestos*

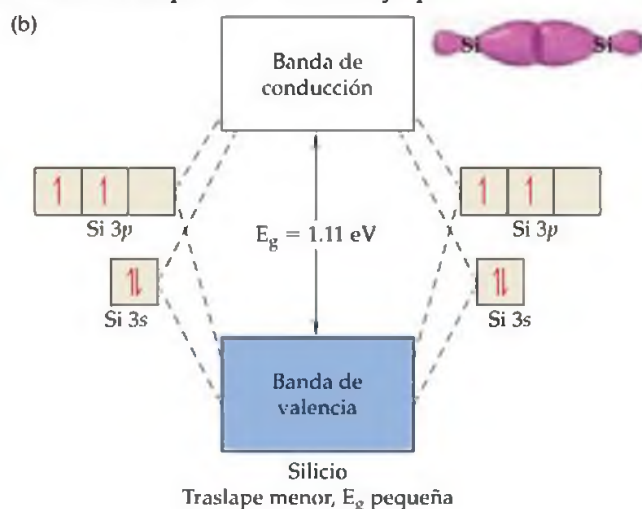
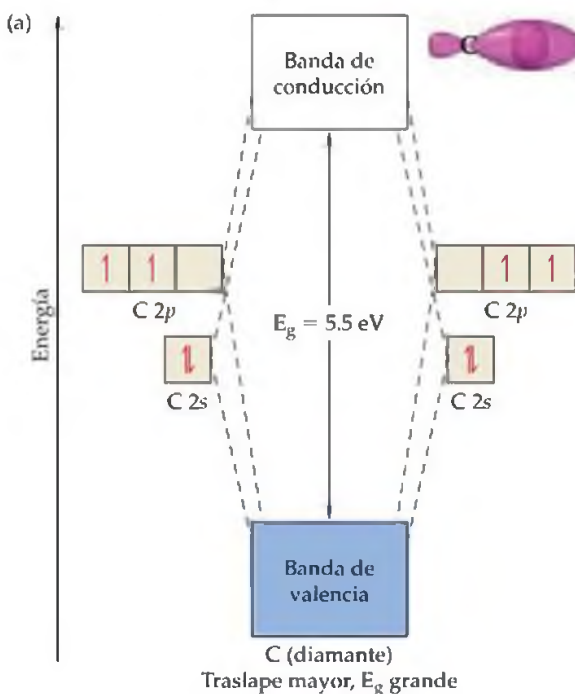
Material	Tipo de estructura	Energía del espacio de banda, kJ/mol	Energía del espacio de banda, eV
Si	Diamante	107	1.11
AlP	Zincblenda	234	2.43
GaP	Zincblenda	218	2.26
Ge	Diamante	65	0.67
GaAs	Zincblenda	138	1.43
ZnSe	Zincblenda	249	2.58
CuBr	Zincblenda	294	3.05
Sn ^{gr}	Diamante	8	0.08
InSb	Zincblenda	17	0.18
CdTe	Zincblenda	145	1.50

*Las energías de los espacios de banda son valores a temperatura ambiente. Los electrón volts (eV) se utilizan comúnmente como unidades de energía en la industria de los semiconductores; $1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$.

†Estos datos corresponden al estaño gris, el alótropo semiconductor del estaño. El otro alótropo, el estaño blanco, es un metal.

▼ **Figura 12.5** Relación entre el traslape de orbitales y el espacio de banda.

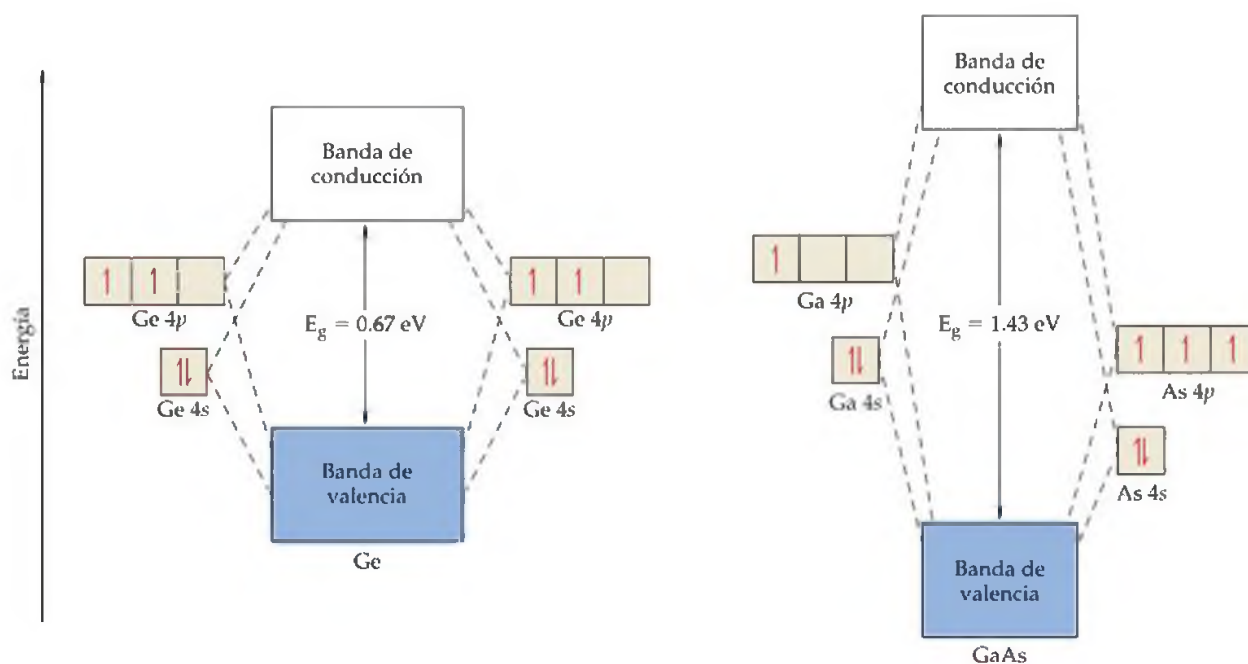
(a) En el caso del diamante, la distancia C–C es relativamente corta (1.55 Å). Esta distancia da lugar a un traslape efectivo de orbitales sobre los átomos cercanos, lo cual a su vez da lugar a una división grande entre las bandas de valencia y de conducción ($E_g = 5.5\text{ eV}$). (b) En el caso del silicio, la distancia Si–Si es mucho mayor (2.35 Å), la cual disminuye el traslape de orbitales dando lugar a una división pequeña entre las bandas de valencia y de conducción ($E_g = 1.11\text{ eV}$).



Los espacios de banda de los semiconductores se encuentran en el intervalo de algunas décimas de un electrón volt hasta aproximadamente 3 eV (Tabla 12.2 ◀). Si observamos de cerca los valores de los espacios de banda, apreciaremos algunas tendencias periódicas interesantes. Cuando nos movemos hacia abajo en un grupo (por ejemplo, $\text{C} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$), el espacio de banda disminuye. Esta tendencia se debe al hecho de que conforme la distancia interatómica aumenta, el traslape de orbitales disminuye. La disminución del traslape de orbitales reduce tanto la estabilización energética de los orbitales moleculares de enlace que forman la banda de valencia, como la desestabilización energética de los orbitales moleculares de antienlace que forman la banda de conducción. El resultado neto es una disminución del espacio de banda (Figura 12.5 ▼). En el momento en que llega-

mos al estaño el espacio de banda casi no existe, lo cual explica por qué el estaño tiene dos alótropos: el estaño gris, el cual es un semiconductor con un espacio de banda muy pequeño, y el estaño blanco, que es un metal. Si avanzamos un elemento hacia abajo en el grupo, llegamos al plomo, en donde el traslape de orbitales no es suficiente para separar las bandas de valencia y de conducción. Como consecuencia, el plomo tiene una estructura cristalina y propiedades físicas que son características de un metal, más que de un semiconductor.

La segunda tendencia periódica que puede deducirse a partir de la tabla 12.2 es que el espacio de banda aumenta conforme la diferencia entre los números de grupo de los elementos aumenta. Por ejemplo, cuando nos movemos del semiconductor elemental germanio, con un espacio de banda de 0.67 eV, hacia el semiconductor compuesto GaAs, en donde el galio pertenece al grupo 3A y el arsénico al grupo 5A, el espacio de banda efectivamente se duplica a 1.43 eV. Si aumentamos todavía más la diferencia en el número de grupo, digamos a cuatro, como en el caso del ZnSe, el espacio de banda aumenta a 2.70 eV. Al aumentar la separación horizontal de los elementos todavía más en el CuBr se produce un espacio de banda de 3.05 eV. Esta progresión es el resultado de la transición de los enlaces covalentes puros de los semiconductores elementales hacia los enlaces covalentes polares de los semiconductores compuestos. Cuando la diferencia de electronegatividad de los elementos aumenta, los enlaces se vuelven más polares y el espacio de banda aumenta (Figura 12.6 ►). Los ingenieros eléctricos manipulan tanto el traslape de los orbitales como la polaridad de enlace para controlar los espacios de banda de los semiconductores compuestos para utilizarlos en una amplia variedad de dispositivos eléctricos y ópticos.



▲ **Figura 12.6 Relación entre polaridad de enlace y espacio de banda.** En el germanio los enlaces son puramente covalentes. En el arseniuro de galio la diferencia en electronegatividad introduce polaridad a los enlaces. Los átomos de galio son menos electronegativos que el germanio, lo cual se refleja en un desplazamiento hacia arriba de las energías de los orbitales atómicos del galio. Los átomos del arsénico son más electronegativos que los del germanio, lo cual se refleja en un desplazamiento hacia abajo de las energías de los orbitales atómicos del arsénico. La introducción de polaridad de enlace aumenta el espacio de banda de 0.67 eV para el Ge a 1.43 eV para el GaAs.

■ EJERCICIO RESUELTO 12.1 Comparación cualitativa de los espacios de banda de los semiconductores

¿El GaP tendrá un espacio de banda mayor o menor que el ZnS? ¿Tendrá un espacio de banda mayor o menor que el GaN?

SOLUCIÓN

Análisis: El tamaño del espacio de banda depende de las posiciones vertical y horizontal de los elementos en la tabla periódica. El espacio de banda aumentará cuando cualquiera de las siguientes condiciones se cumpla: (1) los elementos se ubiquen más arriba en la tabla periódica, en donde el traslape de orbitales potenciado da lugar a una división mayor entre los orbitales de enlace y de antienlace, o (2) la separación horizontal entre los elementos aumente, lo que da lugar a un aumento en la diferencia de electronegatividad y la polaridad de enlace.

Estrategia: Debemos observar la tabla periódica y comparar las posiciones relativas de los elementos en cada caso.

Resolución: El galio se encuentra en el cuarto periodo y en el grupo 3A. Su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$. El fósforo se encuentra en el tercer periodo y grupo 5A. Su configuración electrónica es $[\text{Ne}]3s^23p^3$. El zinc y el azufre están en los mismos periodos que el galio y el fósforo, respectivamente. Sin embargo, el zinc, en el grupo 2B, es un elemento que encuentra a la izquierda del galio y, el azufre en el grupo 5A, es un elemento que se encuentra a la derecha del fósforo. Por lo tanto, esperaríamos que la diferencia de electronegatividad fuera mayor en el ZnS, lo que daría como resultado que el ZnS tenga un espacio de banda mayor que el GaP.

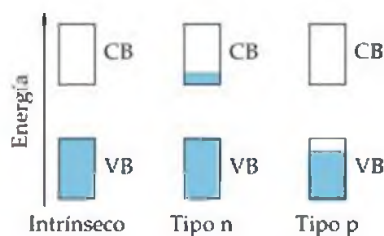
Tanto en el GaP como en el GaN el elemento menos electronegativo es el galio. Entonces, debemos sólo comparar las posiciones de los elementos más electronegativos, P y N. El nitrógeno se encuentra arriba del fósforo en el grupo 5A, por lo tanto, si nos basamos en el aumento del traslape de orbitales, esperaríamos que el GaN tuviera un espacio de banda mayor que el GaP. Además, el nitrógeno es más electronegativo que el fósforo, lo cual también da como resultado un espacio de banda mayor para el GaP.

Comprobación: Si consultamos la tabla 12.2 vemos que el espacio de banda del GaP es de 2.26 eV. El ZnS y el GaN no aparecen en la tabla, pero las referencias externas muestran que los espacios de banda de estos compuestos son 3.6 eV para el ZnS y 3.4 eV para el GaN.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿El ZnSe tendrá un espacio de banda mayor o menor que el ZnS?

Respuesta: Como el zinc es el elemento común en ambos compuestos y el selenio se encuentra debajo del azufre en la tabla periódica, el espacio de banda del ZnSe será menor que el del ZnS.



▲ **Figura 12.7** La adición de cantidades pequeñas controladas de impurezas (dopado) a un semiconductor modifica las propiedades electrónicas del material. Izquierda: un semiconductor intrínseco puro tiene una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía (ideal). En medio: la adición de un átomo dopante que tienen más electrones de valencia que el átomo semiconductor añade electrones a la banda de conducción (por ejemplo, el fósforo dopado en el silicio). El material resultante es un semiconductor de tipo *n*. Derecha: la adición de un átomo dopante que tiene menos electrones de valencia que el átomo semiconductor da lugar a que haya menos electrones en la banda de valencia o más huecos en esta banda (por ejemplo, el aluminio dopado en el silicio). El material resultante es un semiconductor de tipo *p*.

Dopado de semiconductores

La presencia de cantidades pequeñas de átomos impuros influye en la conductividad eléctrica de un semiconductor. Al proceso de añadir cantidades controladas de átomos impuros a un material se le conoce como **dopado**. Considere lo que ocurre cuando unos cuantos átomos de fósforo (conocidos como dopantes) reemplazan a átomos de silicio en un cristal de silicio. El fósforo tiene cinco electrones de valencia; el silicio sólo tiene cuatro. Por lo tanto, los electrones adicionales que vienen con los átomos de fósforo son forzados a ocupar la banda de conducción, debido a que la banda de valencia ya está completamente llena (Figura 12.7 ◀, en medio). El material resultante se conoce como semiconductor de *tipo n*, donde la “n” significa que el número de electrones con carga negativa en la banda de conducción ha aumentado. Estos electrones adicionales pueden moverse con bastante facilidad en la banda de conducción. Entonces, tan sólo algunas partes por millón (ppm) de fósforo en el silicio puede aumentar la conductividad intrínseca del silicio en un factor de un millón! El enorme cambio en la conductividad en respuesta a la adición de una cantidad mínima de un dopante significa que debe tenerse mucho cuidado para controlar las impurezas de los semiconductores. Más adelante retomaremos este tema.

También es posible dopar semiconductores con átomos que tienen menos electrones de valencia que el material semiconductor. Considere lo que ocurre cuando algunos átomos de aluminio, del grupo 3A, reemplazan átomos de silicio en un cristal de silicio. El aluminio sólo tiene tres electrones de valencia comparado con los cuatro del silicio. Entonces, hay vacíos de electrones, conocidos como *huecos*, en la banda de valencia cuando el silicio es dopado con aluminio. Debido a que el electrón con carga negativa no está ahí, podemos considerar que el hueco tiene carga positiva. Cuando un electrón adyacente salta hacia el hueco, el electrón deja atrás un nuevo hueco. Por lo tanto, el hueco positivo se mueve en torno a la red como una partícula misma. Este movimiento es similar a observar a los estudiantes cambiando de asientos en un salón de clases; se puede observar a los estudiantes (electrones) moverse en torno a los asientos (átomos), o se puede observar los asientos vacíos (huecos) “moverse”. Así, los huecos también pueden conducir, y a un material como éste se le conoce como semiconductor de *tipo p*, donde “p” significa que el número de huecos positivos en el material ha aumentado. Como en el caso de la conductividad tipo n, tan sólo algunas partes por millón de un dopante tipo p puede dar lugar a un aumento de un millón de veces en la conductividad del semiconductor, pero en este caso, los huecos en la banda de valencia llevan a cabo la conducción (Figura 12.7, derecha). La unión de un semiconductor de tipo n con uno de tipo p es la base de los diodos, transistores, celdas solares y otros dispositivos.

■ EJERCICIO RESUELTO 12.2 | Identificar los tipos de semiconductores

¿Cuál de los siguientes elementos, si dopan al silicio, producirían un semiconductor de tipo n? Ga; As; C.

SOLUCIÓN

Análisis: Un semiconductor de tipo n significa que los átomos dopantes deben tener más electrones de valencia que el material semiconductor. En este caso el silicio es el material semiconductor.

Estrategia: Debemos consultar la tabla periódica y determinar el número de electrones de valencia asociados con el Si, Ga, As y C. Los elementos con más electrones de valencia que el silicio son los que producirán un material de tipo n después del dopado.

Resolución: El Si se encuentra en el grupo 4A, por lo que tiene cuatro electrones de valencia; el Ga está en el grupo 3A, por lo que tiene tres electrones de valencia; el As está en el grupo 5A, y tiene cinco electrones de valencia; el C se encuentra en el grupo 4A, y tiene cuatro electrones de valencia. Por lo tanto, el As, si dopa al silicio, produciría un semiconductor de tipo n.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Sugiera un elemento que podría utilizarse en el dopado del silicio para producir un material de tipo p.

Respuesta: Como el Si se encuentra en el grupo 4A, debemos elegir un elemento del grupo 3A. El boro y el aluminio son buenas opciones; ambos se encuentran en el grupo 3A. En la industria de los semiconductores, el boro y el aluminio se utilizan con frecuencia como dopantes del silicio.



▲ **Figura 12.8** Fotografía de un chip de computadora de un procesador Pentium 4. En esta escala lo que podemos ver son las conexiones entre los transistores.



▲ **Figura 12.9** Fabricación de chips de silicio. Cuarto limpio de IBM para la fabricación de obleas de silicio de 300 mm, en East Fishkill, New York. Tom Way/Cortesía de International Business Machines Corporation. No se permite su uso sin autorización.

El chip de silicio

El silicio es el semiconductor comercial más importante. También es uno de los elementos más abundantes en la Tierra. ∞(Sección 1.2) La industria de los semiconductores, la cual es responsable de los circuitos eléctricos de las computadoras, teléfonos celulares y de una diversidad de dispositivos se basa en las obleas de silicio llamadas “chips”, en las que se ensamblan patrones complejos de semiconductores, aislantes y alambres metálicos (Figura 12.8 ▲). Aunque los detalles del diseño de circuitos integrados están fuera del alcance de este libro, podemos decir que el proceso de fabricación de los chips se basa principalmente en la química.

El silicio es el semiconductor elegido porque es abundante y económico en su forma natural (se obtiene de la arena), puede hacerse 99.99999999% puro en instalaciones muy especializadas llamadas “cuartos limpios” (Figura 12.9 ▲), y puede transformarse en enormes cristales que son atómicamente casi perfectos. Si recuerda que cantidades extremadamente pequeñas de la magnitud de partes por millón de impurezas pueden cambiar la conductividad del silicio en factores de millones, se hace evidente por qué los cuartos limpios son necesarios. Además las unidades individuales que forman los circuitos integrados miden aproximadamente 50 nm de espesor, lo que las hace de tamaño similar a una partícula individual de virus y considerablemente más pequeñas que las partículas de polvo ordinarias. Entonces, para un circuito integrado, una partícula de polvo parece una roca grande.

El silicio tiene algunas otras ventajas importantes sobre los semiconductores competidores. No es tóxico (comparado con el GaAs, su competidor más cercano), y su superficie puede protegerse químicamente con SiO_2 , el producto natural de su reacción con el aire. El SiO_2 es un aislante excelente, y sus átomos se encuentran en excelente coincidencia con el sustrato de silicio subyacente, lo que significa que es fácil formar capas cristalinas de SiO_2 arriba del Si. La unidad básica del circuito integrado, el **transistor**, requiere una “compuerta” metal/aislante entre una “fuente” semiconductor y un “drenado” semiconductor. Los electrones se mueven desde la fuente hasta el drenado cuando se aplica un voltaje a la compuerta. El óxido de silicio que se encuentra de forma natural es un aislante químicamente muy estable y proporciona un enorme beneficio a la tecnología del silicio.

Conversión de energía solar

La magnitud del espacio de banda de los semiconductores es de ~50 a ~300 kJ/mol (Tabla 12.2), justo en el intervalo de energías de disociación de enlaces correspondientes a los enlaces químicos sencillos, y corresponde a las energías fotónicas de la luz infrarroja visible, y a luz ultravioleta de baja energía. ∞(Sección 6.2) Entonces, si hacemos incidir luz de la longitud de onda apropiada sobre un semiconductor, promoveremos a los electrones de los orbitales moleculares de enlace de la banda de valencia hacia los orbitales moleculares de antienlace de la banda de conducción. La promoción de un electrón hacia la banda de conducción vacía le permite moverse libremente a través del cristal.

Un panorama detallado

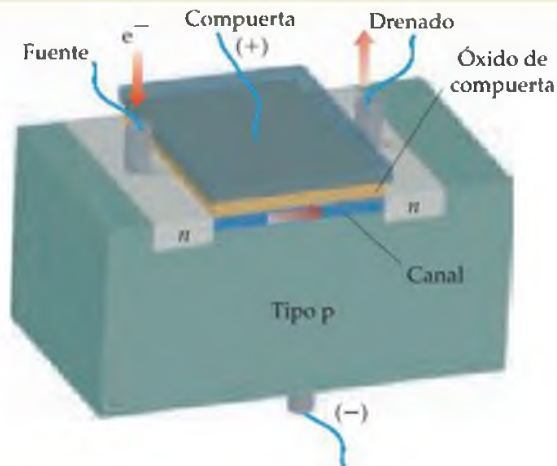
LOS TRANSISTORES

El transistor es la parte principal de los circuitos integrados. Al aplicar una carga eléctrica pequeña, un transistor controla el flujo de una corriente sustancialmente grande. Por lo tanto, el transistor controla el flujo de información en forma de electrones; también amplifica la señal.

Un tipo común de transistor es el MOSFET, por *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor* (transistor de efecto de campo de semiconductor óxido metálico). El diseño de un MOSFET aparece en la figura 12.10. Una pieza de silicio es p-dopada para formar el sustrato, y después se crean piezas de dopado tipo n que empujan y se conectan a alambres metálicos. La parte posterior del sustrato también se conecta a un alambre metálico. Las regiones tipo n son la *fuerza* y el *drenado*. Éstos se encuentran separados por un *canal* tipo p, que tiene aproximadamente 65 nm de longitud en un procesador Pentium 4. Colocada sobre la parte superior del canal se encuentra la *compuerta*, un óxido aislante, que por lo general es SiO_2 , pero que también puede ser nitruro de silicio Si_3N_4 o una mezcla de ambos. En el chip Pentium 4, la capa de óxido mide aproximadamente 2 nm, o 20 átomos, de espesor. Se crea un contacto metálico con esta compuerta de óxido.

Cuando se aplica una pequeña carga positiva a la compuerta, los electrones de la fuerza de tipo n son atraídos hacia el canal y fluyen hacia el drenado. Entre más grande sea la carga aplicada, más “abierto” estará el canal y será mayor el número de electrones que fluyan. La situación inversa, en la que la fuerza y el drenado son de tipo p y el canal es de tipo n, también puede realizarse. Existen muchos otros diseños de transistores.

El tamaño de un MOSFET está definido por la longitud del canal de la compuerta, el cual define la distancia que los electrones deben recorrer para llegar a la compuerta desde la fuerza hasta al drenado. Si utilizamos SiO_2 como el óxido de compuerta, los elementos de circuitos más pequeños de uso comercial son de 65 nm de ancho. Esto significa que un tablero típico de circuitos integrados contiene un exceso de 65 millones de transistores sobre un área del tamaño de la uña de un dedo. Las propiedades eléctricas del SiO_2 evitan la reducción del tamaño del canal de la compuerta. Para continuar reduciendo el tamaño de los transistores los científicos han considerado al óxido de hafnio, HfO_2 , como el óxido de com-



▲ **Figura 12.10** Diseño de un MOSFET básico. El sustrato es azul verdoso, la fuerza y el drenado son de color gris pálido, el canal es azul, y el óxido de compuerta es café pálido. Las líneas azules y los cilindros grises representan contactos metálicos. Un pequeño voltaje positivo aplicado a la compuerta crea un canal positivo a través del cual los electrones (flechas rojas) de la fuerza son atraídos, y entran al drenado.

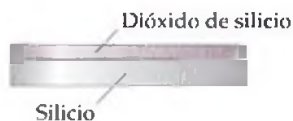
puerta de elección. Este avance en los materiales ha permitido a los diseñadores de chips reducir la longitud del canal de compuerta a 45 nm, lo que ha resultado en un aumento del doble en el número de transistores que pueden fabricarse por unidad de área.

El patrón (o plantilla) de obleas de silicio comerciales de 300 mm, las cuales tienen un tamaño aproximado de una pizza mediana, resulta de una serie de reacciones químicas que asientan capas de películas delgadas de semiconductor, aislante y metal en patrones que son definidos por una serie de máscaras. La figura 12.11 muestra que el espesor de las capas varía de entre 100 y 3000 nm. En el laboratorio de investigación, el espesor de las películas se ha hecho tan delgado hasta llegar a algunos cuantos átomos.

Ejercicios relacionados: 12.19, 12.20, 12.83.

Las primeras etapas para fabricar un transistor:

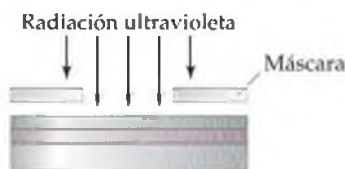
1. La oblea se oxida



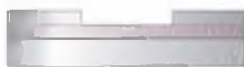
2. La oblea oxidada se cubre con fotorresistente



3. La oblea se expone a la luz UV a través de una fotomáscara



4. El fotorresistente expuesto es disuelto en una disolución reveladora



5. El óxido ahora desprotegido del fotorresistente es grabado en ácido fluorhídrico



6. El fotorresistente sobrante es eliminado; la oblea ahora está lista para el dopado



◀ **Figura 12.11** Ilustración esquemática del proceso de fotolitografía. El espesor típico de las películas se encuentra entre las 200 y 600 nm, en el caso del sustrato de silicio; 80 nm en el caso de la capa de dióxido de silicio, y de 0.3 a 2.5 nm en el del fotorresistente, el cual es un polímero que se degrada cuando es irradiado con luz ultravioleta, de tal forma que será químicamente disuelto por los disolventes orgánicos de la disolución “reveladora”. La máscara protege de la luz algunas partes del fotorresistente y proporciona un patrón a la superficie en una escala de ~100 nm. Los chips de silicio comerciales pueden tener hasta 30 capas. Otras formas de litografía utilizan medios distintos a la luz para el patrón de la superficie (por ejemplo, la litografía por haz de iones y la litografía por haz de electrones, utilizan haces de iones o de electrones para “escribir” sobre la superficie).

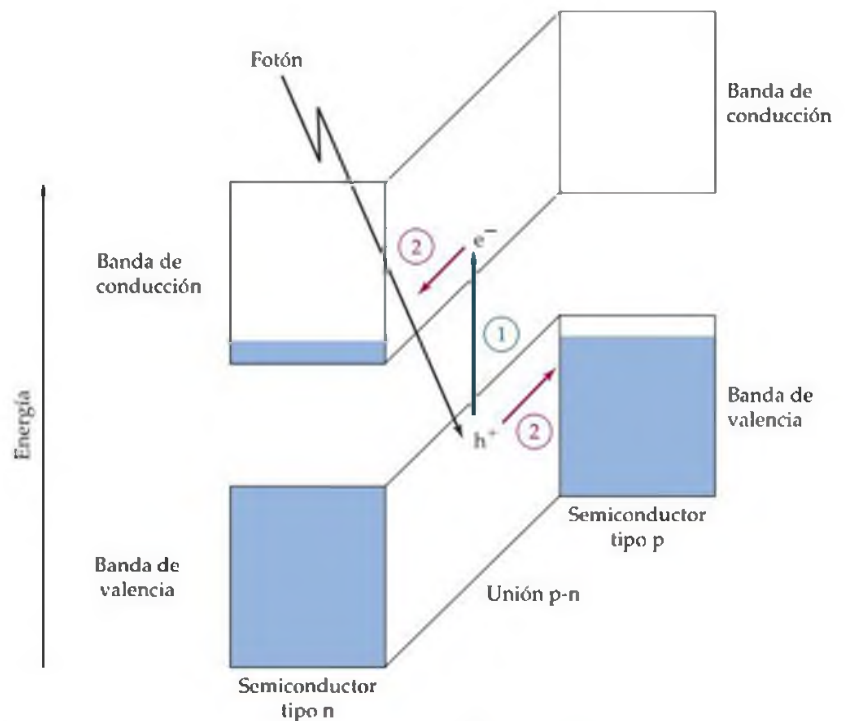
Lo mismo puede decirse del hueco que está atrás a la izquierda en la banda de valencia. Entonces, el material se vuelve más conductor cuando es irradiado con fotones cuya energía es mayor que el espacio de banda. Esta propiedad, conocida como *fotconductividad*, es esencial para muchas aplicaciones de conversión de energía solar.

Una **celda solar** es un dispositivo semiconductor que convierte a los fotones del sol en electricidad. La parte principal de una celda solar es la unión de un semiconductor de tipo n con uno de tipo p (Figura 12.12 ►). Cuando un fotón es absorbido en la región cercana a la unión, un electrón se excita desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, con lo que al mismo tiempo se crea un hueco. El electrón fotoexcitado se mueve hacia el semiconductor tipo n y el hueco se mueve hacia el semiconductor tipo p. De esta forma la energía del fotón se convierte parcialmente en una corriente eléctrica (Figura 12.13 ►).

La eficiencia de una celda solar depende de una variedad de factores incluyendo el espacio de banda. Si la energía del fotón es menor que la energía del espacio de banda, el fotón no será absorbido y su energía no puede aprovecharse. Por otra parte, si la energía del fotón es mayor que la del espacio de banda, el exceso de energía del fotón se convierte en energía térmica en lugar de energía eléctrica. Por lo tanto, es necesario un cambio en el tamaño del espacio de banda. Para una celda solar fabricada con un solo material, la eficiencia máxima se presenta con un material que tiene un espacio de banda de aproximadamente 1.3 eV, donde la conversión de energía óptica en energía eléctrica se predice en teoría tan alta como del 31%. En el laboratorio se han producido celdas solares de silicio cristalino individuales con eficiencias de aproximadamente 24%, mientras que las eficiencias de celdas solares comerciales fabricadas con silicio se acercan a un 15 por ciento.

La generación de energía mediante celdas solares tiene muchos aspectos atractivos. La luz solar es renovable, abundante, gratuita y se distribuye mucho. No hay emisión de gases de efecto invernadero. La limitación fundamental es el costo de producción de las celdas solares. Si asumimos un tiempo de vida del sistema de unos 20 años, el costo presente de la electricidad generada a partir de celdas solares se encuentra en el intervalo de 0.25-0.65 dólares por kilowatt hora (kWh). En comparación, la electricidad generada a partir de plantas de energía basadas en carbón tiene un costo aproximado de 0.04-0.06 dólares por kWh. Esta comparación de costos no toma en cuenta los costos ambientales a largo plazo de la quema de carbón, los cuales son muy importantes. Al quemar carbón se libera una gran cantidad de contaminantes indeseables hacia la atmósfera incluyendo el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, los cuales son responsables de la lluvia ácida, ∞ (Sección 18.4) así como ceniza suelta y otras partículas. La gran cantidad de carbón que se quema significa que incluso los elementos que sólo están presentes en cantidades mínimas, como el mercurio, arsénico y uranio, con el tiempo se liberan en cantidades muy grandes.

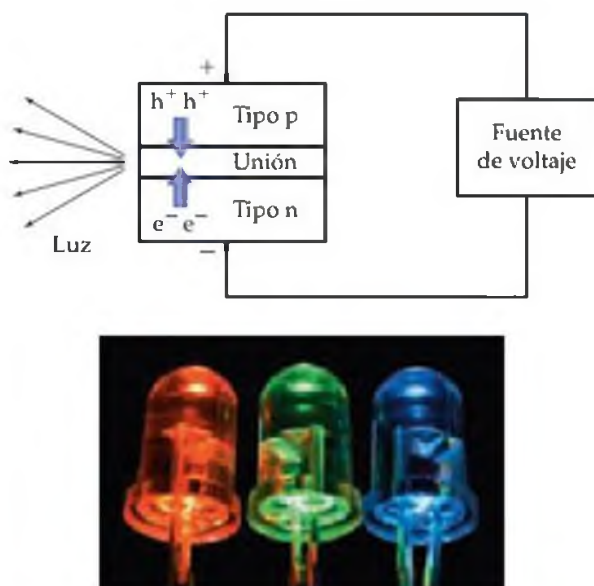
En las plantas de energía para la quema de carbón más avanzadas se emplean tecnologías modernas que reducen de manera significativa la emisión de muchos contaminantes. Sin embargo, no es posible eliminar el dióxido de carbono, el producto principal en la quema de carbón. Se estima que una planta de energía para la quema de carbón de 500 MW, la cual es lo suficientemente grande para proporcionar energía a una ciudad de 140,000 habitantes, libera 3.7 millones de toneladas de CO₂ por año. Dadas las preocupaciones por el calentamiento global y el cambio climático, ∞ (Sección 18.4) esta liberación de CO₂ continuará siendo una preocupación mayor asociada con la generación de electricidad a partir del carbón. Impulsados principalmente por las preocupaciones ambientales, muchos gobiernos han iniciado programas para estimular el desarrollo de la energía solar, lo cual ha dado lugar a un crecimiento casi exponencial del mercado de celdas solares. En 2005 el mercado excedió los 10 mil millones de dólares.



▲ **Figura 12.12 Absorción de luz en una unión p-n.** Esta figura ilustra el proceso por el cual se absorbe la luz en la unión de un semiconductor tipo p y uno tipo n. Primero, un fotón se absorbe en la unión, lo que excita a un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, lo que genera un par de huecos electrónicos (este proceso está marcado con un 1). Después, el electrón (e^-) es atraído hacia el semiconductor tipo n y el hueco (h^+) hacia el semiconductor tipo p (este proceso está marcado con un 2). De esta forma la energía del fotón puede convertirse en energía eléctrica.



▲ **Figura 12.13 Electricidad de la luz solar.** Los paneles solares fabricados con silicio, se utilizan tanto como fuente de energía como elementos arquitectónicos en algunas construcciones.



▲ **Figura 12.14 Diodos de emisión de luz.** Arriba: la parte principal de un diodo de emisión de luz es una unión p-n en donde la aplicación de un voltaje hace que se encuentren los electrones y los huecos. Abajo: el color de la luz emitida depende del espacio de banda del semiconductor utilizado para formar la unión p-n. En el caso de la tecnología de pantallas el rojo, el verde y el azul son los colores más importantes, ya que los demás colores pueden obtenerse mezclando estos colores.

Diodos semiconductores de emisión de luz

Los diodos de emisión de luz (LEDs) se utilizan como pantallas en los relojes; luces de los frenos, luces direccionales y en el tablero de señales de algunos automóviles; como semáforos; y en muchas otras aplicaciones. Existe un gran interés en reemplazar las luces incandescentes y fluorescentes con LEDs blancos, debido a su eficiencia y larga duración, la cual es aproximadamente 25 veces más grande que la de las luces incandescentes y casi del doble que la de las luces fluorescentes. Su eficiencia es en la actualidad 2 a 3 veces mayor que la de las luces incandescentes y competitiva con la de las luces fluorescentes.

El mecanismo con el que funcionan los LEDs es opuesto al del mecanismo con el que funcionan los dispositivos de conversión de energía solar. En el caso de un LED, se aplica un pequeño voltaje a un dispositivo semiconductor que, como una celda solar, tiene una unión entre un semiconductor de tipo n y uno de tipo p. La unión forma una *diodo* p-n, en el cual los electrones pueden fluir sólo de una manera. Cuando se aplica un voltaje, los electrones de la banda de conducción del lado n son forzados hacia la unión, en donde se encuentran los huecos del lado p. El electrón cae en el hueco vacío, y su energía se convierte en luz, cuyos fotones tienen una energía igual a la del espacio de banda (Figura 12.14 ◀). De esta forma la energía eléctrica se convierte en energía óptica.

Debido a que la longitud de onda de la luz emitida es inversamente proporcional al espacio de banda del semiconductor, el color de la luz producida por el LED puede controlarse mediante la elección adecuada del semiconductor. La mayoría de los LEDs están hechos de una mezcla de GaP y GaAs. El espacio de banda del GaP es de 2.26 eV (3.62×10^{-19} J), lo cual corresponde a un fotón verde con una longitud de onda de 549 nm. (Sección 6.1) Por otra parte, el GaAs tiene un espacio de banda de 1.43 eV (2.29×10^{-19} J), lo cual corresponde a un fotón infrarrojo con una longitud de onda de 867 nm. Al formar disoluciones sólidas de estos dos compuestos, con estequiometrías de $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$, el espacio de banda puede ajustarse a cualquier valor intermedio. Entonces, el $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ es la disolución sólida de elección para LEDs rojos, anaranjados y amarillos. Los LEDs verdes se hacen a partir de las mezclas de GaP y AlP ($E_g = 2.43$ eV). Los LEDs azules, fabricados a partir de GaN ($E_g = 3.4$ eV) y InN ($E_g = 2.4$ eV), también están comenzando a aparecer en productos de consumo. La luz blanca puede producirse a partir de LEDs utilizando diferentes métodos. En algunos casos la luz es una combinación de LEDs azules, verdes y rojos. En general un LED azul está recubierto con un material que convierte parte de la luz azul en luz amarilla. En cualquier caso, los colores combinados parecen blancos para el ojo.

■ EJERCICIO RESUELTO 12.3 | Diseño de un LED

Los diodos de emisión de luz verde pueden fabricarse a partir de una disolución sólida de GaP y AlP. Estos dos compuestos tienen espacios de banda de 2.26 y 2.43 eV, respectivamente. Si suponemos que el espacio de banda de una disolución sólida $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ varía de manera lineal de GaP a AlP, ¿qué composición es necesaria para que la luz emitida tenga una longitud de onda de 520 nm?

SOLUCIÓN

Análisis: La longitud de onda de la luz emitida tiene una energía que es casi igual al espacio de banda del semiconductor. El espacio de banda depende de la composición.

Estrategia: Primero debemos convertir la longitud de onda deseada, 520 nm, a una energía en eV. Después debemos estimar el valor de x que dé un espacio de banda de este tamaño.

Resolución: Determinamos la longitud de onda de la luz a partir de la ecuación 6.3:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{520 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = (3.82 \times 10^{-19} \text{ J}) \times \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2.38 \text{ eV}$$

El espacio de banda cambia linealmente de 2.26 eV del GaP a 2.43 eV del AlP. Por lo tanto, podemos estimar el espacio de banda para cualquier composición de la disolución sólida $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, a partir de la siguiente expresión:

$$E = 2.26 \text{ eV} + x(2.43 \text{ eV} - 2.26 \text{ eV}) = (2.26 + 0.17x) \text{ eV}$$

Despejamos x reacomodando la ecuación, y sustituimos el valor del espacio de banda deseado:

$$x = \frac{E - 2.26}{0.17} = \frac{2.38 - 2.26}{0.17} = 0.71$$

De este modo, la composición deseada sería $\text{Ga}_{0.29}\text{Al}_{0.71}\text{P}$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si asumimos que el espacio de banda de una disolución sólida $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ varía linealmente de InN (2.4 eV) a GaN (3.4 eV), ¿qué composición es necesaria para que la luz emitida tenga una longitud de onda de 410 nm?

Respuesta: La luz emitida tiene una energía de 3.02 eV (4.85×10^{-19} J). Por lo tanto, la composición del semiconductor debe ser $\text{In}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$.

12.4 MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales **cerámicos** son sólidos inorgánicos que normalmente son duros, quebradizos y estables a temperaturas altas. En general son aislantes eléctricos. Entre estos materiales se encuentran objetos familiares como la artesanía de barro, porcelana, cemento, tejas y aislantes para bujías. Los materiales cerámicos (Tabla 12.3 ▼) tienen una variedad de formas químicas, incluyendo los *óxidos* (oxígeno y metales), *carburos* (carbono y metales), *nitruros* (nitrógeno y metales), *silicatos* (silice, SiO_2 , mezclado con óxidos metálicos) y *aluminatos* (alúmina, Al_2O_3 , mezclada con óxidos metálicos).

Los materiales cerámicos son muy resistentes al calor, corrosión y deterioro; no se deforman con facilidad ante un esfuerzo; y son menos densos que los metales utilizados para las aplicaciones de alta temperatura. Algunos materiales cerámicos utilizados en aeronaves, misiles y naves espaciales, tan sólo pesan el 40% de los componentes metálicos que reemplazan. A pesar de estas ventajas, el uso de materiales cerámicos como materiales de ingeniería ha sido limitado debido a que son extremadamente quebradizos. Mientras un componente metálico podría resultar con una abolladura cuando es golpeado, una parte cerámica generalmente se hace pedazos.

Las diferencias importantes entre las propiedades mecánicas de los metales y los materiales cerámicos surgen de las interacciones de enlace en la escala atómica. En un metal, un mar de electrones deslocalizados mantiene juntos a los átomos. Los enlaces metálicos tienden a ser muy similares en intensidad en todas direcciones. Esta característica permite a los átomos metálicos deslizarse entre sí bajo la influencia de una fuerza, lo que da lugar a las importantes propiedades de maleabilidad y ductibilidad. En los materiales cerámicos, los átomos están unidos por enlaces iónicos o covalentes polares. Estos enlaces en general son fuertes, pero también son muy direccionales, lo que evita que los átomos se deslicen entre sí, y son responsables de la naturaleza quebradiza de los materiales cerámicos.

TABLA 12.3 ■ Propiedades de algunos materiales cerámicos y metálicos

Material	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Dureza (Mohs) ^a	Módulo de elasticidad ^b	Coefficiente de expansión térmica ^c
Materiales cerámicos					
Alúmina, Al_2O_3	2050	3.8	9	34	8.1
Carburo de silicio, SiC	2800	3.2	9	65	4.3
Nitruro de silicio, Si_3N_4	1900	3.2	9	31	3.3
Circona, ZrO_2	2660	5.6	8	24	6.6
Berilia, BeO	2550	3.0	9	40	10.4
Materiales metálicos					
Acero dulce	1370	7.9	5	17	15
Aluminio	660	2.7	3	7	24

^aLa escala Mohs es una escala logarítmica basada en la capacidad relativa de un material de rayar otro material blando.

Al diamante, el material más duro, se le asigna un valor de 10.

^bUna medida de la rigidez de un material cuando se le somete a una carga ($\text{MPa} \times 10^4$). Entre más grande sea el número, más grande es la rigidez del material.

^cEn unidades de ($\text{K}^{-1} \times 10^{-6}$). Entre más grande sea el número, más grande es el cambio del tamaño cuando se calienta o se enfría.

Aplicaciones de los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos se utilizan en aplicaciones estructurales como ladrillos y concreto, en donde los componentes principales son SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO . En aplicaciones más especializadas se utilizan materiales cerámicos sintéticos como el carburo de silicio y el nitruro de silicio. El SiC y el Si_3N_4 se expanden más lentamente cuando aumenta la temperatura (Tabla 12.3), debido a que sus enlaces son tridimensionales y más covalentes que la mayoría de los cerámicos. La expansión térmica puede ser un criterio importante en aplicaciones de alta temperatura.

A altas temperaturas, los iones óxido de la circonia pueden moverse a través del cristal, una propiedad conocida como **conductividad iónica**. La conductividad iónica aumenta cuando algunos átomos de oxígeno se pierden, debido a que los lugares vacíos son utilizados por los iones oxígeno cuando saltan a través del cristal. Para crear espacios vacíos de oxígeno, los iones Zr^{4+} son sustituidos por iones Y^{3+} . Como la carga del catión itrio es uno menos que la del circonio, se crea un espacio vacío de oxígeno por cada dos iones Y^{3+} que sustituyen al Zr^{4+} , como refleja la fórmula empírica $\text{Zr}_{1-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{2-x}$. Este compuesto se utiliza en muchas aplicaciones importantes como sensores de gas y celdas de combustible, debido a su capacidad de conducir iones óxido.

Es difícil fabricar componentes cerámicos sin defectos. Las partes cerámicas en general desarrollan al azar microfisuras y espacios (huecos) indetectables durante su procesamiento. Estos defectos son más susceptibles a los esfuerzos que el resto del material cerámico; por lo tanto, son por lo regular la causa de cuarteaduras y fracturas. Para “endurecer” un material cerámico, es decir, para aumentar su resistencia a las fracturas, los científicos producen partículas uniformes muy puras de material cerámico que tienen un diámetro menor que $1\ \mu\text{m}$ ($10^{-6}\ \text{m}$). Éstas después se *sinterizan* (bajo presión se calientan a una temperatura elevada para que las partículas individuales se unan) para formar el objeto deseado.

Fabricación de materiales cerámicos

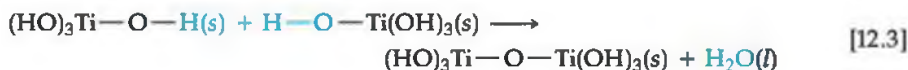
Muchos materiales cerámicos están presentes en la naturaleza y pueden extraerse de las minas. Sin embargo, hay contrapartes inorgánicas de las reacciones de polimerización, las cuales explicaremos más adelante en este capítulo, que son útiles para la fabricación de materiales cerámicos de gran pureza y con un tamaño de partículas controlado. El **proceso sol-gel** es un método importante para formar partículas extremadamente finas de tamaño uniforme. Un procedimiento sol-gel típico comienza con un *alcóxido metálico*, el cual contiene grupos orgánicos (por ejemplo, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, etcétera) unidos a un átomo metálico a través de átomos de oxígeno. Los alcóxidos metálicos se producen cuando el metal reacciona con un alcohol, el cual es un compuesto orgánico que contiene un grupo OH unido al carbono. ∞ (Sección 2.9) Para ilustrar este proceso utilizaremos al titanio como el metal y al etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, como el alcohol.



El producto alcóxido, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, se disuelve en un alcohol disolvente adecuado. Después se agrega agua, y ésta reacciona con el alcóxido para formar grupos Ti-OH y regenera al etanol.



Aunque el etanol simplemente se regenera, la reacción inicial con el etanol es importante debido a que la reacción directa del Ti(s) con $\text{H}_2\text{O(l)}$ origina una mezcla compleja de óxidos de titanio e hidróxidos de titanio. La formación intermedia del $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{(s)}$ asegura la formación de una suspensión uniforme de $\text{Ti}(\text{OH})_4$. El $\text{Ti}(\text{OH})_4$ está presente en esta etapa como un *sol*, una suspensión con partículas extremadamente pequeñas. La acidez o basicidad del *sol* es ajustada para separar el agua de entre dos de los enlaces Ti-OH.



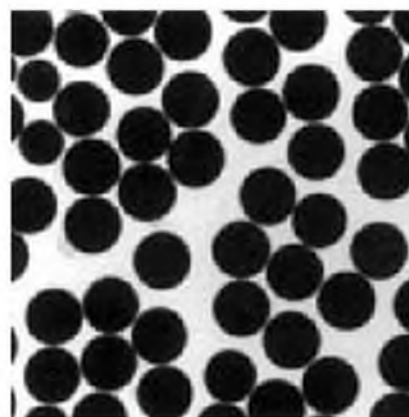
Éste es un ejemplo de una *reacción de condensación*. Cuando expliquemos el tema de polímeros aprenderemos más sobre las reacciones de condensación. La condensación también ocurre en algunos otros de los grupos OH enlazados al átomo central

de titanio, y se produce una red tridimensional. El material resultante, llamado *gel*, es una red interconectada porosa de partículas extremadamente pequeñas con la consistencia de una gelatina. Cuando este material se calienta con cuidado de 200 a 500 °C, todo el líquido se elimina, y el gel se convierte en un polvo de óxido metálico finamente dividido, con partículas en el intervalo de los 3 a 100 nm de diámetro. Estas partículas pueden utilizarse en una aplicación donde se requiera un tamaño de partícula pequeño y uniforme, como en las celdas solares de TiO_2 que vimos en el capítulo 9 (Sección 9.8: “La química en acción: orbitales y energía”), o pueden utilizarse como punto de partida en el proceso de sinterización. La figura 12.15 ► muestra partículas de SiO_2 , formadas por esferas notablemente uniformes mediante un proceso de precipitación similar al proceso sol-gel.

12.5 SUPERCONDUCTORES

Incluso los metales no son infinitamente conductores; existe cierta resistencia de los electrones a fluir, debido a las vibraciones de los átomos y a la presencia de impurezas y defectos. Sin embargo, en 1911 el físico holandés H. Kamerlingh Onnes descubrió que cuando el mercurio es enfriado por debajo de los 4.2 K, pierde toda resistencia ante el flujo de una corriente eléctrica. Desde ese descubrimiento, los científicos han encontrado que muchas sustancias presentan este flujo de electrones “sin fricción”, conocido como **superconductividad**. Las sustancias que presentan superconductividad lo hacen sólo cuando son enfriadas por debajo de una temperatura en particular, llamada **temperatura de transición superconductor**, T_c . Los valores observados de T_c por lo general son muy bajos. La tabla 12.4 ► presenta diversos materiales superconductores, el año de su descubrimiento y su temperatura de transición. Algunos son notables por su T_c relativamente alta y otros por el simple hecho de que un material con esa composición pueda ser superconductor. Es sorprendente ver que los materiales con las temperaturas de transición más elevadas son los cerámicos en lugar de los metales. Hasta hace unas cuantas décadas, la mayoría de los científicos que trabajaban en el área de la superconductividad concentraban sus estudios en los elementos y compuestos metálicos.

La superconductividad tiene un potencial económico enorme. Si las líneas de energía eléctrica o los conductores de varios dispositivos eléctricos pudieran conducir la corriente sin resistencia alguna, podrían ahorrarse enormes cantidades de energía. Desafortunadamente a esta ventaja la compensa la necesidad de enfriar los cables superconductores a una temperatura por debajo de T_c (Figura 12.16 ▼). Sin embargo, las líneas de energía superconductoras tienen la ventaja de que pueden transportar de 2 a 5



▲ **Figura 12.15 Esferas de tamaño uniforme de sílice amorfo, SiO_2 .** Éstas se forman mediante la precipitación de una disolución de metanol de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, después de agregarle agua y amoníaco. El diámetro promedio es de 550 nm.

TABLA 12.4 ■ Materiales superconductores: fechas de descubrimiento y temperaturas de transición

Sustancia	Fecha de descubrimiento	T_c (K)
Hg	1911	4.0
NbO	1933	1.5
NbN	1941	16.1
Nb_3Sn	1954	18.0
Nb_3Ge	1973	22.3
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$	1975	13
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	1986	35
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1987	95
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$	1988	95
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	1988	125
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$	1993	133
$\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$	1993	138
Cs_3C_60	1995	40
MgB_2	2001	39

◀ **Figura 12.16 Cable superconductor de transmisión de energía.**

Los alambres superconductores que rodean al centro hueco por el que fluye nitrógeno líquido, enfría al superconductor hasta un estado de resistencia cero. Un aislante eléctrico rodea a los alambres superconductores.





▲ **Figura 12.17 Levitación magnética.** Un pequeño imán permanente levita por su interacción con un superconductor cerámico que es enfriado hasta la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K. El imán flota en el espacio debido a que el superconductor excluye las líneas del campo magnético, una propiedad que se conoce como efecto Meissner.



▲ **Figura 12.18 La superconducción en acción.** Tren de alta velocidad de levitación magnética superconductora (maglev).

veces más corriente que un cable de transmisión normal en el mismo volumen de espacio. Esta característica los vuelve alternativas atractivas en áreas urbanas muy pobladas, en donde la demanda de distribución de energía sobrepasa la capacidad del sistema, pero la densidad de población hace muy costosa la excavación de las calles para instalar nuevas líneas. Las líneas prototipo de transmisión superconductoras bajo tierra instaladas en Estados Unidos y Japón han demostrado el potencial de esta tecnología.

Además de sus propiedades eléctricas notables, los materiales superconductores presentan una propiedad llamada *efecto Meissner* (Figura 12.17 ▲), en la que excluyen cualquier campo magnético de su volumen. El efecto Meissner está siendo estudiado para aplicarlo a los trenes de alta velocidad de levitación magnética ("maglev") (Figura 12.18 ▲). Como la superconductividad aparece en casi todos los materiales sólo a temperaturas muy bajas, hasta la fecha las aplicaciones de este fenómeno han sido limitadas. Un uso importante de los superconductores es el embobinado de grandes imanes que forman los campos magnéticos necesarios para los instrumentos de imagen por resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés), utilizados en imagenología médica (Figura 12.19 ▼). El embobinado de

► **Figura 12.19 Máquina para obtener imágenes por resonancia magnética (MRI) utilizada para diagnósticos médicos.** El campo magnético necesario para el procedimiento es generado por una corriente que fluye por alambres superconductores, los cuales deben mantenerse por debajo de su temperatura de transición superconductora, T_c , de 18 K. Para mantener esta temperatura tan baja se necesita helio líquido como refrigerante.



imanes, generalmente formado a partir de Nb_3Sn , debe mantenerse frío con helio líquido, el cual hierve aproximadamente a 4 K. El costo del helio líquido es un factor importante en el costo de utilización de un instrumento de MRI.

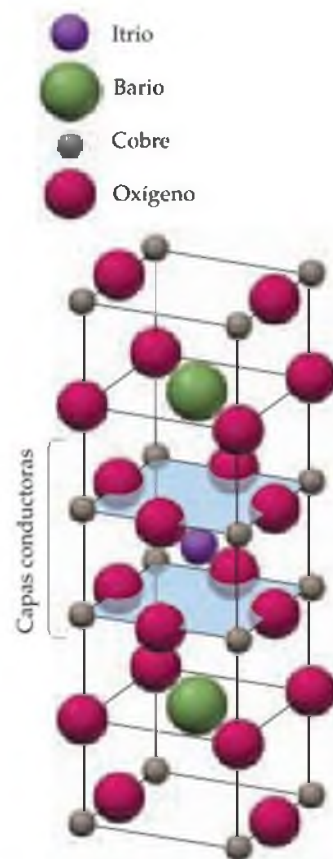
Superconductores cerámicos

Antes de 1986, el valor más alto observado para T_c era de aproximadamente 22 K para el compuesto Nb_3Ge (Tabla 12.4). Aunque la mayoría de los superconductores conocidos en esa época eran elementos o compuestos que sólo contenían metales, la superconductividad a una T_c respetable de 13 K había sido descubierta una década antes en un material óxido, $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$, por A. W. Sleight y sus colaboradores en DuPont, en Wilmington, Delaware. En 1986, mientras trabajaban en un sistema óxido estructuralmente relacionado, J. G. Bednorz y K. A. Müller, de los laboratorios de investigación de IBM en Zúrich, Suiza, descubrieron la superconductividad arriba de los 30 K en un óxido cerámico que contenía lantano, bario y cobre. Ese descubrimiento, por el cual Bednorz y Müller recibieron el premio Nobel de física en 1987, provocó un frenesí de actividades de investigación en todo el mundo. Antes de que finalizara 1987, los científicos habían confirmado el comienzo de la superconductividad a 95 K en el óxido de itrio-bario-cobre, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La temperatura más elevada observada hasta la fecha para alcanzar la resistencia cero a 1 atm de presión es 138 K, la cual se logró con otro óxido de cobre complejo, $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$.

El descubrimiento de la llamada **superconductividad a temperatura alta** (T_c alta) tiene gran importancia. Debido a que mantener temperaturas extremadamente bajas resulta muy costoso, muchas aplicaciones de la superconductividad serán posibles sólo si se desarrollan superconductores útiles a temperaturas altas. El nitrógeno líquido es el refrigerante más empleado debido a su bajo costo (es más barato que la leche), pero sólo puede enfriar objetos hasta 77 K. El único refrigerante seguro y disponible con facilidad a temperaturas por debajo de los 77 K es el helio líquido, el cual tiene un costo similar al de un buen vino. Por lo tanto, muchas de las aplicaciones prácticas de los superconductores, como los cables de transmisión de energía que explicamos en la sección anterior, serán comercialmente viables sólo si la T_c es muy superior a los 77 K.

¿Cuál es el mecanismo de la superconductividad en los materiales con valores inesperadamente elevados de T_c ? La respuesta a esta pregunta aún sigue en gran debate. Uno de los superconductores cerámicos más estudiados es el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, cuya estructura aparece en la figura 12.20. Los planos cobre-oxígeno presentes en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (marcados con azul transparente) están presentes en todos los superconductores óxidos de T_c alta que contienen cobre y oxígeno de la tabla 12.4, así como en muchos otros. Se ha trabajado mucho en el estudio de estos materiales. Estos estudios indican que los planos de cobre-oxígeno son los responsables de la superconductividad, así como de la conductividad tipo metálica relativamente elevada que se ha observado a temperaturas superiores a la T_c , en donde la conductividad eléctrica paralela a los planos cobre-oxígeno es 10^4 veces más grande que en la dirección perpendicular. Los iones Cu^{2+} tienen la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^9$ con un solo electrón en el orbital $3d_{x^2-y^2}$. (Sección 6.6) El orbital del cobre $3d_{x^2-y^2}$ forma enlaces covalentes fuertes con los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de los átomos de oxígeno cercanos. De esta forma los átomos de cobre y oxígeno forman una banda parcialmente llena que es la responsable de la conductividad metálica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y de los superconductores de cobre relacionados.

El conocimiento que tenemos sobre la superconductividad es mayor en el caso de los metales y las aleaciones metálicas, como el Nb_3Sn , en donde el mecanismo de superconductividad se explica en forma razonable mediante la *teoría BCS*, llamada así en honor a sus inventores, John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer, quienes compartieron el premio Nobel de física de 1972 por su trabajo.* Sin embargo, después de años de investigación todavía no existe una teoría satisfactoria de la superconductividad en los materiales cerámicos más recientes. Debido a que parece que la superconductividad podría presentarse en muchos tipos de materiales, mucha de la investigación empírica está dedicada al descubrimiento de nuevos tipos de superconductores. Como vimos en la tabla 12.4, en 1995 se descubrió que



▲ **Figura 12.20 Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.** Los planos de cobre-oxígeno responsables de la superconductividad están resaltados en azul. La celda unitaria está definida por las líneas negras que forman el cuadro rectangular grande.

*Barden había recibido previamente el Premio Nobel de 1956 en Física, junto con Walter H. Brattain y William Shockley, por el descubrimiento del transistor (Sección 12.3, "Un panorama detallado: Los transistores").

cuando el C_{60} (Sección 11.8: “Un panorama detallado: la tercera forma del carbono; buckybola”) reacciona con un metal alcalino, se vuelve un material conductor de electricidad que se convierte en un superconductor aproximadamente a los 40 K. Un descubrimiento aún más reciente es que el compuesto binario sencillo el diboruro de magnesio, MgB_2 , se vuelve un superconductor a los 39 K. Esta observación es sorprendente y tiene una gran importancia, debido a que el MgB_2 , que es un semiconductor parecido al grafito*, es un material de costo relativamente bajo. Además, este material es más fácil maquilar que el cobre que contiene superconductores. El campo de la superconductividad es muy promisorio, y la aparición de los superconductores en productos comerciales importantes es sólo el comienzo (vea “La química en acción: alcance de las torres para telefonía celular”).

La química en acción

ALCANCE DE LAS TORRES PARA TELEFONÍA CELULAR

Cada vez resulta más frecuente ver torres de telefonía celular en las zonas rurales y urbanas (Figura 12.21 ▼), aunque puede resultar difícil mantener el contacto con una torre durante una conversación telefónica. Un teléfono celular se comunica con el sistema mediante la recepción de una señal que proviene del transmisor de la torre, y transmitiéndole señales en respuesta. Aunque el transmisor de la torre puede ser muy potente, el teléfono celular tiene una potencia muy limitada. Cuando la distancia desde la torre aumenta o hay estructuras que interfieren, la señal del teléfono celular se vuelve muy débil para distinguirla del ruido electrónico general.

Los amplificadores del receptor de la torre tienen filtros electrónicos que distinguen entre la señal que se desea recibir de las

demás señales electrónicas. Entre más preciso sea el filtro, podrá distinguir mejor entre un canal y otro y, por lo tanto, mayor será la capacidad de detectar con claridad la señal deseada. Los filtros pueden fabricarse a partir de un óxido superconductor de alta temperatura que, cuando se enfría por debajo de su T_c , proporciona capacidades de filtrado mucho más precisas que los filtros convencionales. Al incorporar tales filtros a los receptores de las torres, las empresas de comunicación pueden ampliar el alcance de la torre en un factor de dos, lo cual disminuye los costos de construcción y hace la comunicación más confiable.

La tecnología de los superconductores ahora se utiliza en las cajas del tamaño de una computadora personal, localizadas en las estaciones base de telefonía celular (la pequeña construcción al pie de la torre). Los filtros están formados de óxido cerámico, por lo general $YBa_2Cu_3O_7$ o $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. El requisito de enfriamiento es proporcionado por un dispositivo refrigerante mecánico, que es una pequeña unidad de refrigeración capaz de enfriar el filtro por debajo de su T_c (Figura 12.22 ▼).



▲ **Figura 12.21** Torre para comunicaciones inalámbrica. Las torres como ésta permiten la comunicación a través de los teléfonos celulares.



▲ **Figura 12.22** Sistema receptor criogénico que emplea un filtro superconductor enfriado por criogenia y un amplificador de bajo ruido (LNA). El objeto cilíndrico de la izquierda es el refrigerador criogénico utilizado para mantener al filtro y al LNA a una temperatura por debajo de su valor T_c .

*Los átomos de boro en el MgB_2 forman capas hexagonales idénticas a las capas de los átomos de carbono en su forma de grafito.

12.6 POLÍMEROS Y PLÁSTICOS

En la naturaleza encontramos muchas sustancias con masas moleculares muy elevadas, que pueden llegar a millones de una, que conforman gran parte de la estructura de los organismos y tejidos vivos. Algunos ejemplos incluyen al almidón y la celulosa, los cuales abundan en las plantas, así como las proteínas, las cuales se encuentran en plantas y animales. En 1827, Jons Jakob Berzelius acuñó el término **polímero** (del griego *polys*, “muchos” y *meros*, “partes”) para designar a las sustancias moleculares con masas moleculares elevadas, formadas por la *polimerización* (unión) de los **monómeros**, moléculas de masa molecular baja.

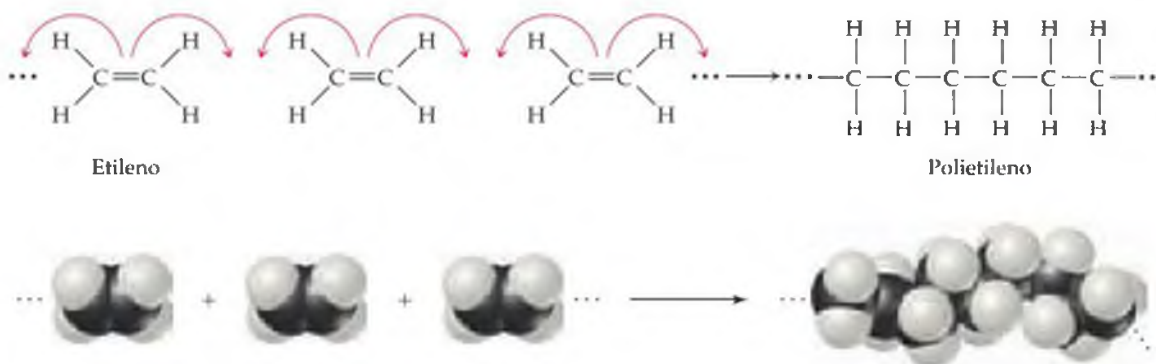
Durante mucho tiempo los seres humanos hemos procesado los polímeros que se encuentran en la naturaleza, como la lana, el cuero, la seda y el caucho para crear materiales útiles. Durante los últimos 70 años o más, los químicos han aprendido a formar polímeros sintéticos mediante la polimerización de monómeros a través de reacciones químicas controladas. Una gran cantidad de estos polímeros sintéticos tienen un esqueleto de enlaces carbono-carbono, debido a que los átomos de carbono tienen una capacidad excepcional para formar enlaces estables y fuertes entre sí.

Los **plásticos** son materiales que pueden adoptar diferentes formas, generalmente a través de la aplicación de calor y presión. Los materiales **termoplásticos** pueden reutilizarse. Por ejemplo, los recipientes plásticos para la leche están fabricados con un polímero conocido como *polietileno*, el cual tiene una masa molecular elevada. Estos recipientes se funden y el polímero se recicla para utilizarlo en algo más. En contraste, un **plástico termoestable** se forma a través de un proceso químico irreversible y, por lo tanto, no puede reutilizarse con facilidad.

Un **elastómero** es un material que presenta un comportamiento parecido a la goma o elástico. Cuando se les somete a un estiramiento o flexión, recupera su forma original una vez que la fuerza de distorsión desaparece, siempre y cuando dicha distorsión no haya rebasado cierto límite elástico. Algunos polímeros, como el nylon y los poliésteres, también pueden transformarse en fibras que, al igual que el cabello, son muy largas de acuerdo con su área de sección transversal y no son elásticas. Estas fibras pueden tejerse para formar telas y cordones y transformarse en ropa, cuerdas de llantas y otros objetos útiles.

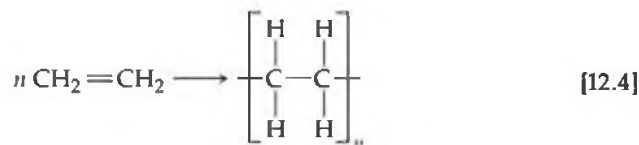
Síntesis de polímeros

El ejemplo más sencillo de una reacción de polimerización es la formación de polietileno a partir de moléculas de etileno. En esta reacción el enlace doble de cada molécula de etileno “se abre” y dos de los electrones que originalmente formaban este enlace se utilizan para formar nuevos enlaces sencillos C—C con otras dos moléculas de etileno:



La polimerización que ocurre por el acoplamiento de monómeros a través de sus enlaces múltiples, se conoce como **polimerización por adición**.

Podemos escribir la ecuación para la reacción de polimerización de la siguiente forma:



Aquí n representa al número más grande, que puede ir de cientos a miles, de moléculas de monómero (en este caso de etileno) que reaccionan para formar una molécula de polímero grande. Dentro del polímero una unidad de repetición (la unidad que aparece entre corchetes en la ecuación 12.4) aparece a lo largo de toda la cadena. Los extremos de la cadena finalizan con enlaces carbono-hidrógeno o algún otro enlace, de tal forma que los carbonos finales tengan cuatro enlaces.

El polietileno es un material muy importante; la demanda en Norte América es de aproximadamente 40 mil millones de libras por año. Aunque su composición es sencilla, no es fácil sintetizar un polímero. Las condiciones necesarias para fabricar este polímero comercialmente útil fueron identificadas después de muchos años de investigación. En la actualidad se conocen muchas formas distintas de polietileno, que varían mucho en sus propiedades físicas. Los polímeros con otras composiciones químicas proporcionan una variedad todavía mayor en cuanto a propiedades físicas y químicas se refiere. La tabla 12.5 ▼ presenta otros tipos comunes de polímeros obtenidos mediante la polimerización por adición.

TABLA 12.5 ■ Polímeros de importancia comercial

Polímero	Estructura	Usos
Polímeros por adición		
Polietileno	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	Películas, empaques, botellas
Polipropileno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Utensilios de cocina, fibras, aparatos domésticos
Poliestireno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Empaques, recipientes desechables para alimentos, aislamiento
Cloruro de polivinilo	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Empalmes de tuberías, película transparente para empacar carnes
Polímeros por condensación		
Poliuretano	$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{O}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{R}'-\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$ R, R' = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (por ejemplo)	“Espuma” para el relleno de muebles, aislamiento por aspersión, partes automotrices, calzado, impermeabilizantes
Polietilentereftalato (un poliéster)	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Cuerdas para llantas, cinta magnética, ropa, botellas para bebidas
Nylon 6,6	$\left[\text{NH}-\left(\text{CH}_2 \right)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Enseres domésticos, ropa, alfombras, hilos de pescar, cerdas para cepillos dentales
Polycarbonato	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Gafas irrompibles, CDs, DVDs, ventanas a prueba de balas, invernaderos

La química en acción

RECICLAJE DE PLÁSTICOS

Si observa el fondo de un recipiente de plástico, es probable que vea un símbolo de reciclar con un número, como se aprecia en la figura 12.23. El número que está dentro del símbolo de reciclar y la abreviatura que está abajo indican el tipo de polímero con el que se fabricó el recipiente, como se resume en la tabla 12.6 (las estructuras químicas de estos polímeros aparecen en la tabla 12.5). Estos símbolos hacen posible separar los recipientes de acuerdo con su composición. En general, entre más bajo es el número, mayor resulta la facilidad con que el material puede reciclarse.

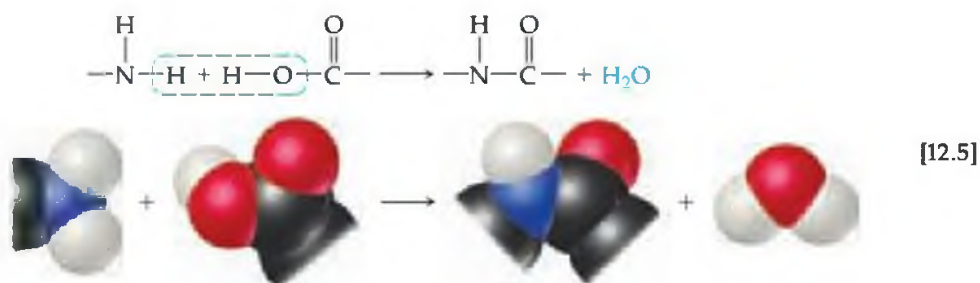
TABLA 12.6 Categorías utilizadas para reciclar materiales poliméricos en Estados Unidos

Número	Abreviatura	Polímero
1	PET o PETE	Polietilentereftalato
2	HDPE	Polietileno de alta densidad
3	V o PVC	Cloruro de polivinilo (PVC)
4	LDPE	Polietileno de baja densidad
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno

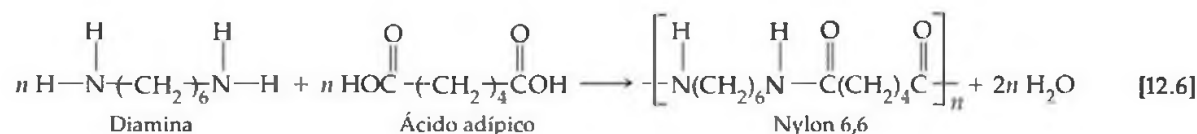


Figura 12.23 Símbolos de reciclaje. La mayoría de los recipientes de plástico fabricados en la actualidad tienen un símbolo de reciclaje impreso en ellos, el cual indica el tipo de polímero utilizado para elaborar el recipiente y la facilidad con que se recicla dicho polímero.

Un segundo tipo de reacción general utilizada para sintetizar los polímeros importantes comercialmente es la **polimerización por condensación**. En una reacción por condensación se unen dos moléculas para formar una molécula grande mediante la eliminación de una molécula pequeña como la de H_2O . Por ejemplo, una amina (un compuesto que contiene el grupo $-\text{NH}_2$) reaccionará con un ácido carboxílico (un compuesto que contiene el grupo $-\text{COOH}$) para formar un enlace entre el N y el C junto con la formación de H_2O .



Los polímeros formados a partir de dos monómeros distintos se conocen como **copolímeros**. Para la formación de muchas moléculas de nylon, una *diamina* (un compuesto con un grupo $-\text{NH}_2$ en cada extremo) se hace reaccionar con un *diácido* (un compuesto con un grupo $-\text{COOH}$ en cada extremo). Por ejemplo, el nylon 6,6 se forma cuando una diamina que tiene seis átomos de carbono y un grupo amino en cada extremo se hace reaccionar con ácido adípico, el cual también tiene seis átomos de carbono.





▲ **Figura 12.24** Un segmento de una cadena de polietileno. El segmento que aparece aquí consiste en 28 átomos de carbono. En el caso de los polietilenos comerciales las longitudes de la cadena varían de 10^3 a 10^5 unidades de CH_2 . Como vemos en esta ilustración, las cadenas son flexibles y pueden enrollarse y torcerse de forma aleatoria, lo cual dificulta apreciar los 28 carbonos en esta imagen.

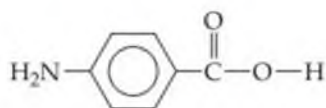


▲ **Figura 12.25** Interacciones entre cadenas de polímeros. En las regiones circuladas, las fuerzas que operan entre segmentos de cadenas poliméricas adyacentes dan lugar a un ordenamiento análogo al de los cristales, aunque menos regular.

Una reacción de condensación ocurre en cada extremo de la diamina y del ácido. Los componentes del H_2O se separan, y los enlaces $\text{N}-\text{C}$ se forman entre las moléculas. La tabla 12.5 presenta al nylon 6,6 y algunos otros polímeros comunes que se obtienen mediante polimerización por condensación. Observe que estos polímeros tienen esqueletos que contienen átomos de N o de O, así como átomos de C. En el capítulo 25 veremos que las proteínas, el ADN y el ARN también son polímeros por condensación.

PIÉNSELO UN POCO

¿Sería posible sintetizar un polímero por condensación únicamente a partir de esta molécula?



Estructuras y propiedades físicas de los polímeros

Las fórmulas estructurales sencillas dadas para el polietileno y otros polímeros son engañosas. Debido a que cuatro enlaces rodean a cada átomo de carbono en el polietileno, los átomos presentan un arreglo tetraédrico, por lo que la cadena no es tan recta como la hemos representado. Además, los átomos están relativamente libres para girar en torno a los enlaces sencillos $\text{C}-\text{C}$. Por lo tanto, en lugar de ser rectas y rígidas, las cadenas son muy flexibles, se doblan con facilidad (Figura 12.24 ◀). La flexibilidad de las cadenas moleculares ocasiona que todo el material polimérico sea muy flexible.

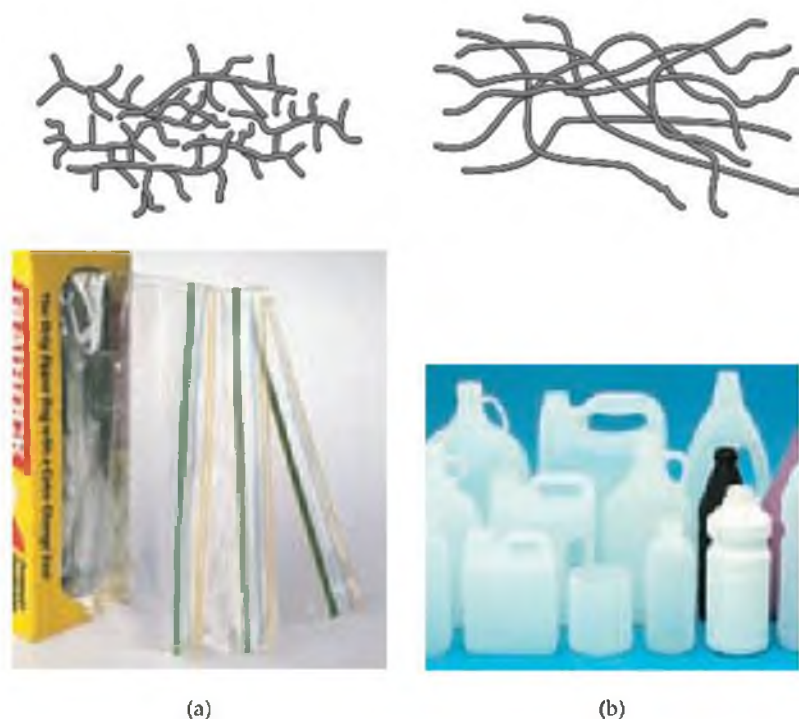
Tanto los polímeros sintéticos como los naturales generalmente consisten en una colección de *macromoléculas* (moléculas grandes) de pesos moleculares diferentes. De acuerdo con las condiciones de formación, los pesos moleculares pueden abarcar un amplio intervalo o estar muy cercanos a un valor promedio. En parte debido a esta distribución de los pesos moleculares, los polímeros son materiales muy amorfos (no cristalinos). En lugar de presentar una fase cristalina bien definida con un punto de fusión preciso, los polímeros se ablandan en un intervalo de temperaturas. Sin embargo, pueden tener un orden de corto alcance en algunas partes del sólido, con cadenas alineadas en arreglos regulares, como muestra la figura 12.25 ◀. El alcance de tal ordenamiento se representa mediante el grado de **cristalinidad** del polímero. El estiramiento mecánico o la tensión para alinear las cadenas cuando un polímero fundido se estira a través de agujeros pequeños, con frecuencia potencia la cristalinidad del polímero. Las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímeros las mantienen unidas en las regiones cristalinas ordenadas, lo que hace al polímero más denso, más duro, menos soluble y más resistente al calor. La tabla 12.7 ▼ muestra cómo cambian las propiedades del polietileno conforme aumenta el grado de cristalinidad.

La estructura lineal sencilla del polietileno es conveniente para las interacciones intermoleculares que dan lugar a la cristalinidad. Sin embargo, el grado de cristalinidad del polietileno depende en gran medida de la masa molecular

TABLA 12.7 ■ Propiedades del polietileno como una función de la cristalinidad

	Cristalinidad				
	55%	62%	70%	77%	85%
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	109	116	125	130	133
Densidad (g/cm^3)	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
Rigidez*	25	47	75	120	165
Límite elástico*	1700	2500	3300	4200	5100

*Estos resultados muestran que la fuerza mecánica del polímero aumenta cuando aumenta la cristalinidad. Las unidades físicas de las pruebas de rigidez son $\text{psi} \times 10^{-3}$ (psi = libras por pulgada cuadrada); las que corresponden a las pruebas de límite elástico son psi . La explicación del significado exacto y la importancia de estas pruebas van más allá de este libro.

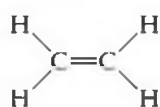


▲ **Figura 12.26 Dos tipos de polietileno.** (a) Ilustración esquemática de la estructura del polietileno de baja densidad (LDPE) y bolsas para el almacenamiento de alimentos elaboradas con una película de LDPE. (b) Ilustración esquemática de la estructura del polietileno de alta densidad (HDPE) y recipientes elaborados con éste.

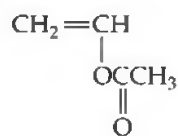
promedio. La polimerización da como resultado una mezcla de macromoléculas con valores distintos de n y por lo tanto con masas moleculares diferentes. El llamado polietileno de baja densidad (LDPE) utilizado para la formación de películas y láminas tiene una masa molecular promedio del orden de 10^4 uma y presenta una ramificación importante en la cadena. Es decir, hay cadenas laterales que salen de la cadena principal del polímero, parecidas a los ramales que divergen de una línea principal de ferrocarril. Estas ramificaciones inhiben la formación de regiones cristalinas, y así reducen la densidad del material. El polietileno de alta densidad (HDPE), que se utiliza para fabricar botellas, bidones y tuberías, tiene una masa molecular promedio del orden de 10^6 uma. Esta forma tiene menos ramificaciones y, por lo tanto, un mayor grado de cristalinidad. El polietileno de baja y alta densidad se ilustran en la figura 12.26▲, donde el alto grado de ramificación del de baja densidad puede verse claramente. Por lo anterior, las propiedades del polietileno pueden “ajustarse” variando la longitud promedio, la cristalinidad y la ramificación de las cadenas, lo que lo hace un material muy versátil.

PIÉNSELO UN POCO

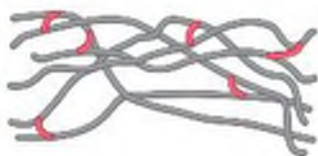
Tanto el punto de fusión como el grado de cristalinidad disminuyen en los copolímeros hechos de monómeros de etileno y acetato de vinilo, conforme aumenta el porcentaje de acetato de vinilo. Sugiera una explicación.



Etileno



Acetato de vinilo

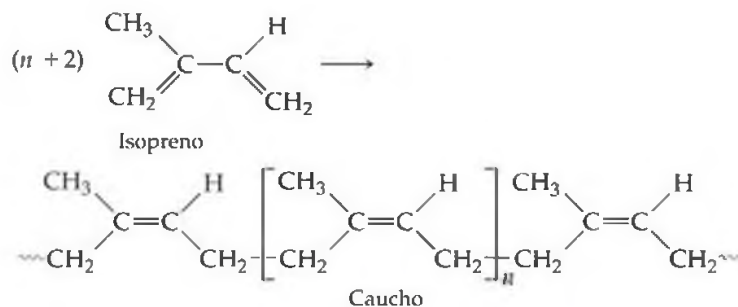


▲ **Figura 12.27 Entrecruzamiento de cadenas de polímeros.** Los grupos de entrecruzamiento (rojo) restringen los movimientos relativos de las cadenas de polímeros, lo que hace que el material sea más duro y menos flexible que cuando los entrecruzamientos no están presentes.

Es posible agregar diversas sustancias a los polímeros para darles protección adicional contra los efectos de la luz solar o contra la degradación por oxidación. Por ejemplo, las sales de manganeso(II) y las de cobre(I), en concentraciones tan bajas como $5 \times 10^{-4} \%$ mol son agregadas al nylon para darles protección de la luz y la oxidación, y para ayudarles a mantener su blancura. Además, las propiedades físicas de los materiales poliméricos pueden modificarse en gran medida agregando sustancias con masas moleculares bajas, llamadas *plastificantes*, para reducir el grado de las interacciones entre las cadenas y así lograr que el polímero sea más flexible. Por ejemplo, el cloruro de polivinilo (PVC) (Tabla 12.5) es un material duro y rígido con una masa molecular elevada que se utiliza para fabricar tuberías de drenado doméstico. Sin embargo, cuando se combina con una sustancia adecuada de masa molecular más baja, forma un polímero flexible que puede utilizarse para fabricar botas para lluvia y partes de muñecas. En algunas aplicaciones los plastificantes de un objeto plástico pueden perderse con el tiempo por efecto de evaporación. Cuando ocurre esto, el plástico pierde su flexibilidad y se hace susceptible a fracturarse.

Los polímeros pueden hacerse más rígidos si se introducen enlaces químicos entre las cadenas del polímero, como muestra la figura 12.27 ◀. La formación de enlaces entre las cadenas se conoce como **entrecruzamiento** o *enlaces cruzados*. A mayor número de entrecruzamientos en un polímero, más rígido será el material. Mientras que los materiales termoplásticos consisten en cadenas de polímeros independientes, los termoestables se entrecruzan cuando se calientan; los entrecruzamientos les permite mantener sus formas.

Un ejemplo importante de entrecruzamiento es la **vulcanización** del caucho natural, un proceso descubierto por Charles Goodyear en 1839. El caucho natural se forma a partir de una resina líquida que se obtiene de la corteza interior del árbol *Hevea brasiliensis*. Químicamente, el caucho es un polímero del isopreno, C_5H_8 .



[12.7]



Debido a que la rotación alrededor de los enlaces dobles carbono-carbono no ocurre con facilidad, la orientación de los grupos enlazados a los carbonos es rígida. En el caucho natural, las longitudes de la cadena se encuentran del mismo lado del enlace doble, como muestra la ecuación 12.7. Esta forma se conoce como *cis*-poliisopreno; el prefijo *cis*- se deriva de la frase latina que significa “de este lado”.

El caucho natural no es un polímero útil debido a que es demasiado blando y demasiado reactivo químicamente. Goodyear descubrió por accidente que al agregar azufre al caucho y después se calienta la mezcla hace que el caucho sea más duro y se reduce su susceptibilidad a la oxidación o a otro ataque químico. El azufre cambia el caucho en un polímero termoestable por el entrecruzamiento de las cadenas de polímero a través de reacciones en algunos de los enlaces dobles, como muestra esquemáticamente la figura 12.28 ▶. El entrecruzamiento de un 5% de los enlaces dobles crea un caucho flexible y elástico. Cuando el caucho se estira, los entrecruzamientos ayudan a evitar que las cadenas se deslicen, por lo que el caucho mantiene su elasticidad.



▲ **Figura 12.28 Vulcanización del caucho.** (a) En un caucho natural polimérico, hay enlaces dobles carbono-carbono a intervalos regulares a lo largo de la cadena, como se muestra en la ecuación 12.7. (b) Se han adicionado cadenas de cuatro átomos de azufre entre dos cadenas poliméricas por la apertura de un enlace doble carbono-carbono en cada cadena.

■ EJERCICIO RESUELTO 12.4 | Estequiometría de entrecruzamientos

Si suponemos cuatro átomos de azufre por cada conexión entrecruzada, ¿cuál es la masa de azufre por gramo de isopreno, C_5H_8 , que se requiere para establecer un entrecruzamiento como el que ilustra la figura 12.28, con un 5% de unidades de isopreno en el caucho?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la masa de azufre requerida por gramo de isopreno.

Estrategia: Debemos evaluar la relación de átomos de azufre con respecto a las unidades de isopreno basándonos en la figura 12.15; después debemos escalar la masa requerida de azufre para tomar en cuenta el 5% de enlaces entrecruzados.

Resolución: Podemos ver en la figura que cada entrecruzamiento involucra ocho átomos de azufre por cada dos unidades de isopreno; esto significa que la relación de S con respecto al C_5H_8 es cuatro. De este modo, con el 5% (0.05) de unidades de isopreno entrecruzadas, tenemos

$$(1.0 \text{ g } C_5H_8) \left(\frac{1 \text{ mol } C_5H_8}{68.1 \text{ g } C_5H_8} \right) \left(\frac{4 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } C_5H_8} \right) \left(\frac{32.1 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \right) (0.05) = 0.09 \text{ g S}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Esperaría que las propiedades del caucho vulcanizado variaran al aumentar el porcentaje de azufre? Explique su respuesta.

Respuesta: El caucho sería más duro y menos flexible si el porcentaje de azufre aumentara, debido a un aumento en el grado de entrecruzamientos, lo cual enlaza de forma covalente a las cadenas del polímero.

12.7 BIOMATERIALES

Los materiales sintéticos modernos se utilizan cada vez más en aplicaciones médicas y biológicas. Para los propósitos de nuestra explicación en este capítulo, un **biomaterial** es cualquier material que tiene una aplicación biomédica. El material podría tener un uso terapéutico, por ejemplo, en el tratamiento de una herida o una enfermedad. O podría tener un uso en el diagnóstico, como parte de un sistema para identificar una enfermedad o para monitorear una cantidad como el nivel de glucosa en la sangre. Ya sea de uso terapéutico o de diagnóstico, el biomaterial está en contacto con los fluidos biológicos, y este material debe tener propiedades que cumplan con las demandas de dicha aplicación. Por ejemplo, un polímero que se utiliza para formar lentes de contacto desechables debe ser suave y tener una superficie húmeda, mientras que el polímero utilizado para rellenar una cavidad dental debe ser duro y resistente a la humedad.

Se pueden formular y procesar muchos polímeros para que tengan suficiente fuerza estructural, rigidez y estabilidad ante el calor para reemplazar a los metales, el vidrio y otros materiales en una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, el revestimiento de los motores eléctricos y los aparatos de cocina como las cafeteras y los abrelatas se forman de manera común mediante polímeros formulados especialmente. Los *polímeros de ingeniería* se producen para las aplicaciones particulares a través de la elección de polímeros, mediante la combinación de éstos y las modificaciones en las etapas de su proceso. Por lo general tienen un menor costo o un desempeño superior sobre los materiales a los que reemplazan. Además, la forma y el color de las partes individuales y su ensamblado para formar el producto final con frecuencia son más fáciles.



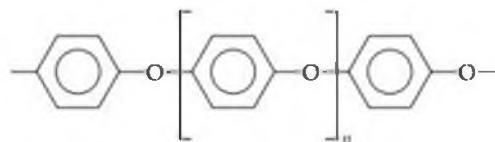
▲ **Figura 12.29 Motores de plástico.** El múltiple de la entrada de admisión de algunos motores Ford está formado de nylon.



▲ **Figura 12.30 Guardafangos de plástico.** Los guardafangos de este Beetle de Volkswagen están hechos de Noryl GTX de General Electric, un material compuesto de nylon y de éter polifenílico.

El automóvil moderno proporciona muchos ejemplos de lo que la incursión de los polímeros de ingeniería ha hecho por el diseño y la construcción automotriz. Hace mucho tiempo que los interiores de los automóviles están formados principalmente por plásticos. A lo largo del desarrollo de materiales de alto desempeño se han logrado progresos significativos en la introducción de los polímeros de ingeniería como componentes del motor y como partes de la carrocería. Por ejemplo, en la figura 12.29 ◀ aparece el múltiple de la entrada de admisión de una serie de motores para camionetas y vagonetas Ford. El uso de un polímero de ingeniería en esta aplicación ahorra maquinado y varios pasos de ensamblado. El múltiple, que está hecho de nylon, debe ser estable a altas temperaturas.

También es posible moldear partes de la carrocería del automóvil con los polímeros de ingeniería. Por lo general, los componentes formados a partir de polímeros de ingeniería son menos pesados que los componentes a los que reemplazan, de esta manera aumenta el ahorro de combustible. Por ejemplo, los guardafangos del Beetle de Volkswagen (Figura 12.30 ◀) están fabricados con nylon reforzado con un segundo polímero, éter polifenílico (PPE), el cual tiene la siguiente estructura:



Debido a que el polímero de éter polifenílico es lineal en lugar de rígido, el PPE le confiere rigidez y permanencia de la forma.

Una gran ventaja de la mayoría de los polímeros de ingeniería sobre los metales es que evitan la necesidad de las costosas etapas de fabricación para la protección contra la corrosión. Además, algunas fórmulas de los polímeros de ingeniería permiten la fabricación junto con el color integrado, lo que elimina los pasos de pintura (Figura 12.31 ▼).



▲ **Figura 12.31 Una camioneta en su mayoría plástica.** Esta camioneta contiene manijas para las puertas y para los choques hechos de plástico policarbonato-polibutileno. Los pigmentos de color se incorporan durante la fabricación del plástico, lo que evita la necesidad de pintarlo.

Características de los biomateriales

Las características más importantes que influyen en la elección de un biomaterial son la **biocompatibilidad**, los **requerimientos físicos** y los **requerimientos químicos**, como se puede observar en la figura 12.32. A continuación explicaremos cada una de estas características:

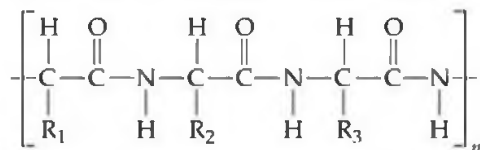
Los organismos vivos, particularmente los animales superiores, tienen un complejo sistema de protección contra las invasiones de otros organismos. Nuestros cuerpos tienen una capacidad extraordinaria para determinar si un objeto pertenece al propio material del cuerpo o si es ajeno a éste. Cualquier sustancia extraña al cuerpo tiene el potencial de generar una respuesta del sistema inmunológico. Los objetos de tamaño molecular se unen a los anticuerpos y de esta forma son eliminados, mientras que los objetos más grandes inducen una respuesta inflamatoria. Algunos materiales son más **biocompatibles** que otros; es decir, se integran con mayor facilidad al cuerpo sin provocar una respuesta inflamatoria. Los factores determinantes más importantes en la biocompatibilidad de una sustancia son su naturaleza química y la textura física de su superficie.

Con frecuencia, las propiedades físicas de un biomaterial deben cumplir con requisitos muy estrictos. Los tubos que se utilizan para reemplazar los vasos sanguíneos defectuosos deben ser flexibles y no deben colapsar al doblarse o someterse a otras distorsiones. Los materiales utilizados en los reemplazos de articulaciones deben ser resistentes al desgaste. Una válvula artificial para el corazón debe abrirse y cerrarse entre 70 y 80 veces por minuto, día tras día, durante muchos años. Si la válvula tiene una expectativa de vida de 20 años, tendrá que abrirse y cerrarse aproximadamente 750 millones de veces! A diferencia de la falla de una válvula en un motor de automóvil, la falla de una válvula cardíaca puede ser de consecuencias fatales para la persona que la posea.

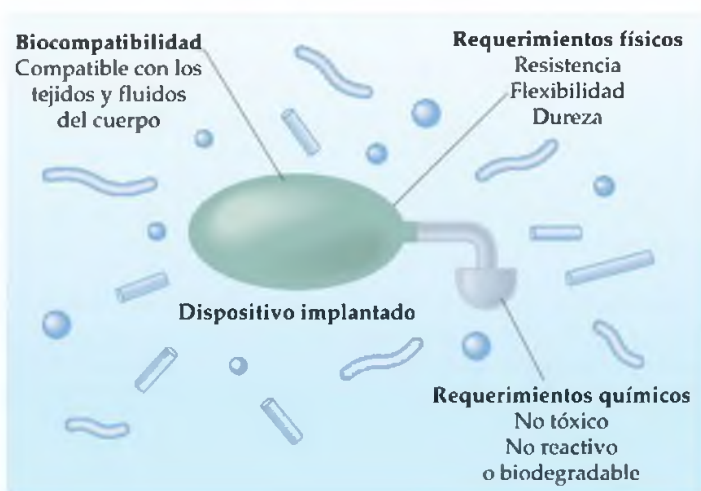
Las propiedades químicas de un biomaterial son también de importancia vital. Los biomateriales deben ser de *grado médico*, lo que significa que deben ser aprobados para su uso en cualquier aplicación médica. Todos los componentes presentes en un biomaterial de grado médico deben permanecer inocuos durante toda la vida de la aplicación. Los polímeros son biomateriales importantes, pero la mayoría de los materiales poliméricos comerciales contienen contaminantes como monómeros que no reaccionaron, rellenos o plastificantes, y antioxidantes u otros estabilizadores. Las pequeñas cantidades de materiales externos presentes en el polímero HDPE utilizado para envasar leche (Figura 12.26) no representa un peligro para dicha aplicación, pero si pudiera serlo si el mismo material plástico se implantara en el cuerpo.

Biomateriales poliméricos

Se han desarrollado polímeros especializados para una gran variedad de aplicaciones biomédicas. El grado con el que el cuerpo acepta o rechaza al polímero extraño está determinado mediante la naturaleza de los grupos atómicos a lo largo de la cadena y las posibilidades de interacción con las moléculas propias del cuerpo. Nuestros cuerpos están compuestos en su mayoría por biopolímeros como las proteínas, los polisacáridos (azúcares) y polinucleótidos (ARN, ADN). En el capítulo 25 aprenderemos más acerca de estas moléculas. Por ahora, podemos simplemente observar que los polímeros propios del cuerpo tienen estructuras complejas, con grupos polares a lo largo de la cadena del polímero. Por ejemplo, las proteínas, son cadenas largas de aminoácidos (los monómeros) que han formado un polímero por condensación. La cadena de proteínas tiene la siguiente estructura:



en donde R representa a un grupo pequeño de átomos [es decir, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, etcétera] que varía a lo largo de la cadena. En los seres humanos se utilizan



▲ **Figura 12.32 Ilustración esquemática de un dispositivo artificial implantado en un sistema biológico.** Para que funcione con éxito, el dispositivo debe ser biocompatible con su entorno y cumplir con los requerimientos físicos y químicos necesarios, algunos de los cuales aparecen con propósitos ilustrativos.

20 aminoácidos distintos en combinaciones diferentes para formar proteínas. En contraste, los polímeros sintéticos son más sencillos, formados por una sola unidad de repetición o quizá dos unidades de repetición diferentes, como explicamos en la sección 12.6. Esta diferencia en la complejidad es una de las razones por las que el cuerpo identifica a los polímeros como objetos externos. Otra razón es que la cadena podría tener pocos o ningún grupo polar que interactúe con el medio acuoso del cuerpo. ∞ (Sección 11.2)

En la sección 12.6 aprendimos que los polímeros pueden caracterizarse por sus propiedades físicas. Los elastómeros se utilizan como biomateriales para tubos flexibles sobre los conductos de los marcapasos cardíacos implantados y en los catéteres (tubos implantados dentro del cuerpo para administrar un medicamento o para drenar fluidos). Los termoplásticos, como el polietileno o el poliéster, son utilizados como membranas en las máquinas de diálisis sanguínea y como reemplazo de vasos sanguíneos. Los plásticos termofijos tienen usos limitados pero importantes. Debido a que son duros, inflexibles y de alguna manera quebradizos, con frecuencia se utilizan en los dispositivos dentales o aplicaciones ortopédicas, como en los reemplazos de articulaciones. Por ejemplo, para obturar una caries, el dentista puede compactar algo de material en la cavidad, y después iluminar el material con una lámpara ultravioleta. La luz inicia una reacción fotoquímica que forma un polímero termofijo duro y con alto grado de entrecruzamientos.



▲ **Figura 12.33** Un disco de válvula cardíaca. Conocida como válvula de St. Jude, este dispositivo fue llamado así por el centro médico en el que se desarrolló. Las superficies de la válvula están cubiertas con carbono pirrolítico. La válvula se fija al tejido circundante mediante un anillo de Dacron® que se cose.

Reparación del corazón

El término *cardiovascular* hace referencia al corazón, la sangre y a los vasos sanguíneos. Por supuesto, el corazón es un órgano absolutamente esencial. Un órgano de un donante puede reemplazar un corazón que falla por completo. Pero aproximadamente 60,000 personas sufren de insuficiencias cardíacas terminales cada año en Estados Unidos, mientras que sólo están disponibles alrededor de 2500 corazones donados para transplante. Se han hecho muchos intentos, y se siguen haciendo hasta ahora, para producir un corazón artificial que pueda servir un periodo largo como reemplazo del órgano natural. No concentraremos nuestra atención en estos esfuerzos, excepto para destacar que los resultados recientes son bastante prometedores.

Con frecuencia sucede que solamente parte del corazón, como la válvula aórtica, falla y necesita reemplazarse. La reparación se puede realizar mediante el uso de tejido externo (por ejemplo, una válvula del corazón de un cerdo) o una válvula cardíaca mecánica implantada para reemplazar a la enferma. Cada año se llevan a cabo alrededor de 250,000 procedimientos de reemplazo de válvulas en todo el mundo. En Estados Unidos cerca del 45% de los procedimientos involucran una válvula mecánica. La válvula que más se utiliza aparece en la figura 12.33 ◀. Cuenta con dos discos semicirculares que se mueven para permitir el flujo de la sangre en la dirección deseada cuando el corazón bombea. Entonces los discos se juntan para formar un sello para evitar el flujo de la sangre en la otra dirección.

Resulta vital disminuir al mínimo la perturbación de los fluidos cuando la sangre pasa a través de los dispositivos artificiales. La aspereza de la superficie en el dispositivo provoca *hemólisis*, la ruptura de los glóbulos rojos. Además, la aspereza de la superficie puede ocasionar que bacterias invasoras se adhieran y formen colonias. Por último, las superficies ásperas propician también la coagulación de la sangre, la cual forma un trombo o coágulo sanguíneo. De esta manera, aunque pudiéramos tener una excelente pieza de maquinaria desde el punto de vista mecánico, la válvula cardíaca pudiera no ser adecuada para un implante a largo plazo. Para disminuir al mínimo los coágulos sanguíneos, los discos en la válvula cardíaca deben tener una superficie lisa y químicamente inerte.

Un segundo desafío en los implantes de válvulas cardíacas es la instalación. Como aparece en la figura 12.33, el anillo retenedor que forma el cuerpo de la válvula está cubierto con una malla de fibra. El material elegido es el Dacron®, una marca registrada de DuPont para la fibra formada mediante polietilentereftalato (PET, un poliéster, tabla 12.5). La malla actúa como una rejilla sobre la cual pueden crecer los tejidos del cuerpo, de manera que la válvula se incorpore a su entorno. El tejido crece a través de la malla de poliéster, cosa que no sucede con muchos otros plásticos. Aparentemente, los grupos funcionales polares, que contienen oxígeno a lo largo de la cadena de poliéster generan las interacciones de atracción para facilitar el crecimiento del tejido.

Injertos vasculares

Un injerto vascular es el reemplazo de un segmento de los vasos sanguíneos enfermos. Cuando es posible, los vasos sanguíneos enfermos se reemplazan con vasos tomados del propio cuerpo del paciente. Cuando este procedimiento no es factible, se deben utilizar materiales artificiales. El Dacron® se utiliza como reemplazo para las arterias de diámetros grandes alrededor del corazón. Para este propósito, se le da una forma tubular tejida aplastada como se muestra en la figura 12.34. El tubo tiene esta forma para que pueda doblarse sin provocar una disminución importante de su área de sección transversal. El injerto se debe integrar con el tejido circundante una vez instalado. Por lo tanto debe tener una estructura abierta, con poros de aproximadamente 10 μm de diámetro. Durante el proceso de cicatrización, crecen capilares sanguíneos en el interior del injerto y se forman tejidos nuevos en toda su extensión. De manera similar, para los injertos vasculares de menor diámetro en las extremidades se utiliza el politetrafluoroetileno [$-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$].

Lo ideal es que la superficie interior del injerto se recubrirá con el mismo tipo de células que recubren al vaso nativo, pero este proceso no ocurre con los materiales disponibles en la actualidad. En su lugar, la superficie interior del tubo se reconoce como un elemento externo a la sangre. Las plaquetas, que son componentes que circulan por la sangre, por lo general tienen la función de sellar las heridas en las paredes de los vasos. Desafortunadamente, las plaquetas también se adhieren a las superficies externas y provocan la coagulación de la sangre. La búsqueda de recubrimientos más biocompatibles para los injertos se encuentra en un área de investigación activa, pero hasta la fecha existe el riesgo latente de la formación de coágulos sanguíneos. Otro problema frecuente es el crecimiento excesivo de tejido en la intersección del injerto con el vaso sanguíneo nativo. Debido a la posibilidad de formación de coágulos sanguíneos, los pacientes que han recibido válvulas cardíacas artificiales o injertos vasculares deben tomar medicamentos anticoagulantes de manera permanente.



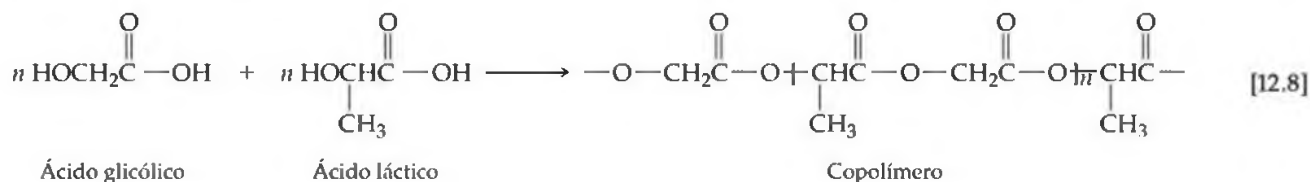
▲ **Figura 12.34** Un injerto vascular de Dacron®. Injertos como éste se utilizan en la cirugía de arteria coronaria.

Tejido artificial

El tratamiento de pacientes que perdieron una cantidad importante de tejido en la piel (por ejemplo, pacientes quemados o aquellos que tienen úlceras en la piel) es uno de los problemas más difíciles de la medicina terapéutica. En la actualidad, se puede emplear la piel cultivada en el laboratorio para reemplazar los injertos en dichos pacientes. De manera ideal, la piel "artificial" se cultivaría a partir de las células tomadas del paciente. Cuando este procedimiento no es posible, por ejemplo con víctimas de quemaduras, las células del tejido provienen de otra fuente. Cuando la piel injertada no se forma a partir de las células propias del paciente, es necesario utilizar medicamentos que supriman el sistema inmunológico natural del cuerpo, o se deben realizar algunos pasos para modificar la línea de células nuevas para prevenir el rechazo del tejido.

El desafío en el cultivo de tejido artificial es el de lograr que las células se organicen a sí mismas como lo harían en un sistema vivo. El primer paso para alcanzar este objetivo es proporcionar una estructura adecuada en la cual puedan crecer las células, una que las mantenga en contacto entre sí y les permita organizarse. Dicha estructura debe ser biocompatible; las células se deben adherir a la estructura y diferenciarse (es decir, convertirse en células de diferente tipo) a medida que el cultivo crece. La estructura debe ser también mecánicamente resistente y biodegradable a través del tiempo.

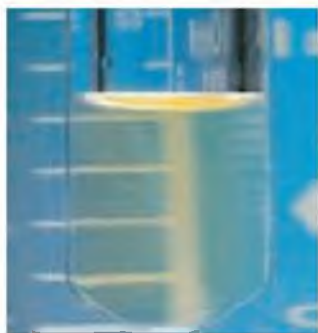
Las estructuras más exitosas han sido los copolímeros de ácido láctico y ácido glicólico. La formación de un copolímero mediante una reacción de condensación aparece en la ecuación 12.8.



El copolímero tiene enlaces polares carbono-oxígeno en abundancia a lo largo de la cadena, lo que genera muchas oportunidades para las interacciones de enlaces por puente de hidrógeno. Los enlaces éster formados en la reacción de condensación



▲ **Figura 12.35** Piel artificial preparada para utilizarse como injerto. Las víctimas de quemaduras se benefician con estos polímeros biocompatibles.



(a)



(b)

▲ **Figura 12.36** Líquido y cristal líquido. (a) El benzoato de colesterilo fundido a una temperatura mayor que 179 °C. En esta región de temperatura, la sustancia es un líquido claro. Observe que es posible leer las graduaciones del vaso de precipitados que está atrás del tubo de ensayo. (b) Benzoato de colesterilo a una temperatura entre 179 °C y su punto de fusión, 145 °C. En este intervalo de temperaturas el benzoato de colesterilo existe como una fase líquido-cristalina lechosa.



▲ **Figura 12.37** Dispositivo inalámbrico portátil con pantalla de cristal líquido. Los LCDs pueden ser muy delgados y ligeros.

son susceptibles de hidrólisis, la cual es justamente la reacción inversa. Cuando el tejido artificial se implanta en el cuerpo, la estructura subyacente de copolímero se desintegra lentamente por hidrólisis mientras las células de tejido continúan su desarrollo y se fusionan con el tejido adyacente. En la figura 12.35 ◀ se muestra un ejemplo de un producto para injerto cutáneo (de piel).

Hasta la década de 1970, si tenía que acudir al doctor para que le hicieran unos puntos de sutura para cerrar alguna herida, tenía que volver posteriormente para que se los removieran. Las costuras que se hacen para mantener unido al tejido vivo se conocen como *suturas*. Desde 1970, las suturas biodegradables están disponibles. Después de que las suturas se han aplicado al tejido, se disuelven poco a poco y no liberan productos dañinos. Las suturas biodegradables actuales se hacen con copolímeros de ácido láctico y ácido glicólico, similares a los que acabamos de describir, los cuales se hidrolizan lentamente con el tiempo.

12.8 CRISTALES LÍQUIDOS

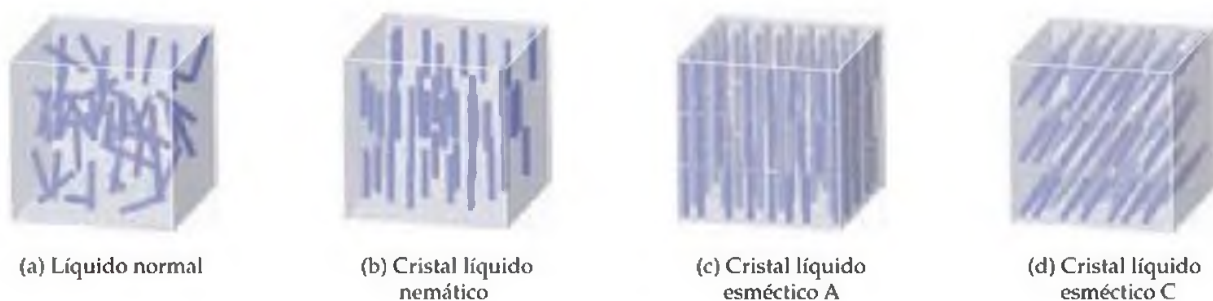
Casi todos los dispositivos electrónicos, como las computadoras portátiles, teléfonos celulares, calculadoras y reproductores de medios portátiles como iPods, tienen que desplegar información en una pantalla. La mayoría de las pantallas electrónicas se basan en una de dos tecnologías: diodos de emisión de luz (LEDs) (Sección 12.3) y pantallas de cristal líquido (LCDs). En esta sección estudiaremos los principios moleculares que dan a los cristales líquidos sus propiedades ópticas especiales.

Cuando un sólido se calienta hasta su punto de fusión, la energía térmica añadida supera las atracciones intermoleculares que proporcionan orden molecular al sólido. (Sección 11.1) El líquido que se forma se caracteriza por orientaciones moleculares aleatorias y un movimiento molecular considerable. En un líquido común las moléculas no están ordenadas (cero orden dimensional). Sin embargo, algunas sustancias presentan un comportamiento más complejo cuando sus sólidos se calientan. En lugar de un orden tridimensional que caracteriza a los sólidos cristalinos, estas sustancias presentan fases que tienen un orden uni o bidimensional, lo que significa que las moléculas se alinean de tal forma que apuntan en una dirección (orden unidimensional) o se acomodan en capas (orden bidimensional).

En 1888 Frederick Reinitzer, un botánico austriaco descubrió que un compuesto orgánico que estaba estudiando, el benzoato de colesterilo, tenía propiedades inusuales interesantes. Cuando se calienta, la sustancia funde a 145 °C para formar un líquido viscoso lechoso; después, a 179 °C, el líquido lechoso de pronto se vuelve claro. Cuando la sustancia se enfría, ocurre el proceso inverso. El líquido claro se vuelve viscoso y lechoso a 179 °C (Figura 12.36 ◀), y el líquido lechoso se solidifica a 145 °C. El trabajo de Reinitzer representa el primer informe sistemático de lo que ahora conocemos como **cristal líquido**.

En lugar de pasar directamente de la fase sólida a la líquida cuando se calientan, algunas sustancias, como el benzoato de colesterilo, pasan por una fase líquido-cristalina intermedia que tiene parte de la estructura de los sólidos y parte de la libertad de movimiento que poseen los líquidos. Debido a su ordenamiento parcial, los cristales líquidos pueden ser muy viscosos y poseer propiedades intermedias entre las de las fases sólidas y líquidas. La región en la que presentan estas propiedades está marcada por temperaturas de transición muy marcadas, como en el ejemplo de Reinitzer.

Desde la época de su descubrimiento, en 1888, hasta hace aproximadamente 30 años, los cristales líquidos eran en su mayoría curiosidades de laboratorio. Ahora se emplean mucho como sensores de presión y temperatura y en las pantallas de dispositivos eléctricos como relojes digitales, teléfonos celulares, calculadoras y computadoras portátiles (Figura 12.37 ◀). Los cristales líquidos pueden utilizarse en estas aplicaciones debido a que las fuerzas intermoleculares débiles que mantienen unidas a las moléculas de un cristal líquido pueden ser alteradas con facilidad por cambios en la temperatura, presión y campos eléctricos.



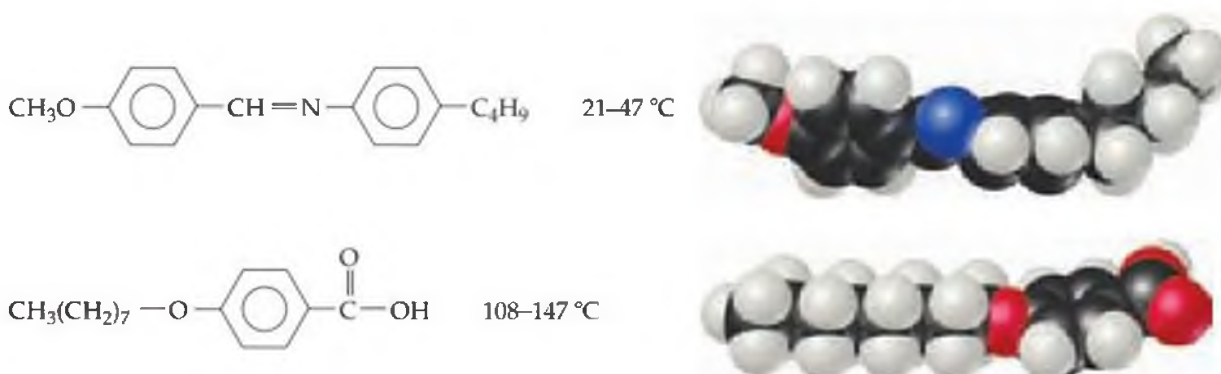
▲ **Figura 12.38** Ordenamiento en las fases líquido-cristalinas y un líquido normal (no líquido-cristalina). El ordenamiento se debe a las fuerzas intermoleculares. Los incisos (c) y (d) muestran fases esmécticas; éstas difieren en los ángulos que las moléculas forman con respecto a las capas.

Tipos de fases líquido-cristalinas

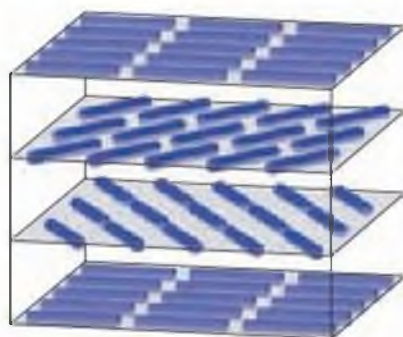
Las sustancias que forman cristales líquidos por lo general están formadas por moléculas largas de forma aproximadamente cilíndrica. En la fase líquida normal, estas moléculas se orientan de manera aleatoria [Figura 12.38(a) ▲]. En contraste, las fases líquido-cristalinas presentan cierto ordenamiento de las moléculas. De acuerdo con la naturaleza del ordenamiento, los cristales líquidos se clasifican como nemáticos, esmécticos o colestéricos.

En la **fase líquido-cristalina nemática**, las moléculas presentan un ordenamiento unidimensional. Las moléculas se alinean a lo largo de sus ejes longitudinales [Figura 12.38(b)]. El arreglo de las moléculas es parecido al de un puñado de lápices cuyos extremos no están alineados. En las **fases líquido-cristalinas esmécticas**, las moléculas presentan un ordenamiento bidimensional; las moléculas se alinean a lo largo de sus ejes longitudinales y en capas [Figura 12.38(c, d)].

La figura 12.39 ▼ muestra dos moléculas que presentan fases líquido-cristalinas. Las longitudes de estas moléculas son mucho mayores que sus espesores. El enlace doble $C=N$ y los anillos de benceno añaden rigidez a las moléculas en forma de cadena. Los anillos de benceno planos también ayudan a que las moléculas se apilen unas con otras. Además, muchas moléculas líquidas-cristalinas contienen grupos polares que dan lugar a interacciones dipolo-dipolo y promueven el alineamiento de las moléculas. ∞ (Sección 11.2) De este modo, las moléculas se ordenan ellas mismas de forma muy natural a lo largo de sus ejes longitudinales. Sin embargo, pueden rotar alrededor de sus ejes y deslizarse paralelamente entre sí. En las fases esmécticas, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas (como las fuerzas de dispersión de London, las atracciones dipolo-dipolo y los enlaces por puente de hidrógeno) limitan la capacidad de las moléculas para deslizarse unas sobre otras.



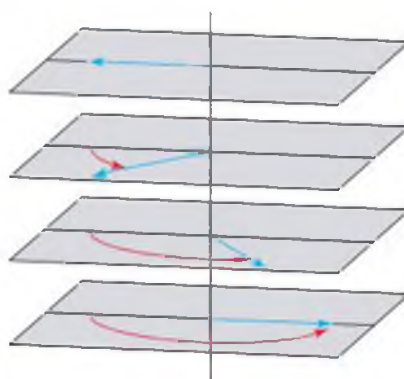
▲ **Figura 12.39** Estructuras e intervalos de temperatura de cristal líquido de dos materiales líquido-cristalinos típicos. El intervalo de temperatura indica entre qué valores de temperatura la sustancia presenta un comportamiento líquido-cristalino.



Estructura colestérica

(a)

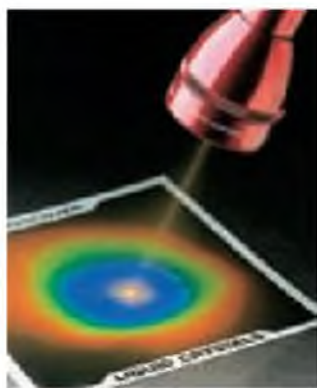
▲ **Figura 12.40** Ordenamiento en un cristal líquido colestérico. (a) Las moléculas en capas sucesivas se orientan en un ángulo característico con respecto a las de las capas adyacentes para evitar interacciones repulsivas. (b) El resultado es un eje en forma de tornillo.



(b)

La figura 12.40 ◀ muestra el ordenamiento de la fase líquido-cristalina colestérica. Las moléculas se alinean a lo largo de sus ejes longitudinales como en el caso de los cristales líquidos nemáticos, pero se acomodan en capas con las moléculas en cada plano, que dan vuelta ligeramente en relación con las moléculas de los planos de arriba y de abajo. Estos cristales líquidos se llaman así debido a que muchos derivados del colesterol adoptan esta estructura. La naturaleza espiral de los ordenamientos moleculares produce patrones de colores inusuales ante la luz visible. Los cambios en

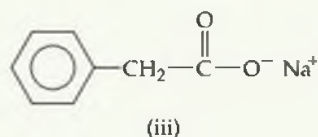
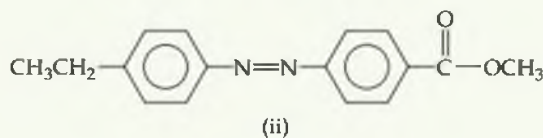
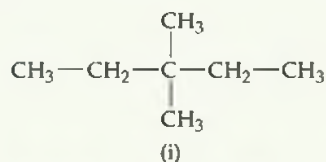
la temperatura y presión modifican el ordenamiento y por tanto el color (Figura 12.41 ◀). Los cristales líquidos colestéricos se han utilizado para dar seguimiento a los cambios de temperatura en situaciones en las que no es posible utilizar métodos convencionales. Por ejemplo, pueden detectar puntos calientes en los circuitos microelectrónicos, los cuales pueden señalar la presencia de defectos. También pueden incorporarse en termómetros para medir la temperatura cutánea de los bebés.



▲ **Figura 12.41** Cambio de color en un material líquido cristalino colestérico como una función de la temperatura.

■ EJERCICIO RESUELTO 12.5 | Propiedades de los cristales líquidos

¿Cuál de las siguientes sustancias tiene mayor probabilidad de presentar un comportamiento líquido-cristalino?



SOLUCIÓN

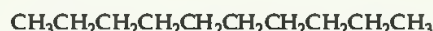
Análisis: Tenemos tres moléculas con diferente estructura molecular, y se nos pide determinar si es probable que cualquiera de ellas sea una sustancia líquido-cristalina.

Estrategia: En cada caso debemos identificar las características estructurales que pudieran inducir un comportamiento líquido-cristalino en cada caso.

Resolución: No es probable que la molécula (i) sea un líquido-cristalino, ya que no tiene una estructura axial larga. La molécula (iii) es iónica; los puntos de fusión generalmente elevados de los materiales iónicos y la ausencia de un eje longitudinal característico hacen improbable que esta sustancia presente un comportamiento líquido-cristalino. La molécula (ii) posee el eje longitudinal característico y los tipos de características estructurales que con frecuencia se aprecian en los cristales líquidos (Figura 12.39)

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Sugiera una razón por la cual la molécula siguiente, el decano, no presenta un comportamiento líquido-cristalino:



Respuesta: Debido a que pueden presentarse rotaciones alrededor de enlaces sencillos carbono-carbono, las moléculas cuyo esqueleto consiste predominantemente en enlaces sencillos C—C son demasiado flexibles; las moléculas tienden a enrollarse de forma aleatoria y por lo tanto no semejan barras.

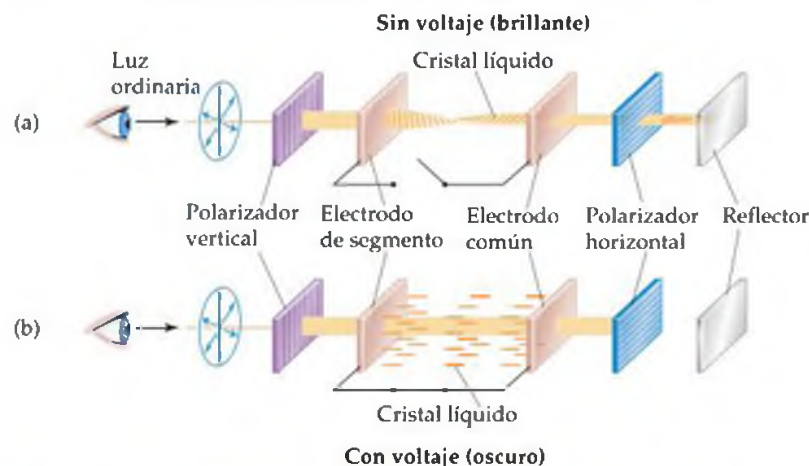
Los cristales líquidos se emplean mucho en dispositivos LCD eléctricamente controlados en relojes, calculadoras y pantallas de computadoras, como muestra la figura 12.37. Estas aplicaciones son posibles debido a que al aplicar un campo eléctrico se modifica la orientación de las moléculas del cristal líquido y por lo tanto se afectan las propiedades ópticas del dispositivo.

Los LCDs tienen una gran variedad de diseños, pero la estructura ilustrada en la figura 12.42 es típica. Una capa delgada ($5\text{--}20\ \mu\text{m}$) de material líquido-cristalino se coloca entre electrodos de vidrio transparente que conducen la electricidad. La luz ordinaria pasa a través de un polarizador vertical que permite sólo el paso de la luz en el plano vertical. A través de un proceso especial las moléculas de cristal líquido se orientan de tal forma que las moléculas que se encuentran en la placa frontal se orientan verticalmente, y aquellas que se encuentran en la placa trasera se orientan horizontalmente. Las moléculas intermedias varían su orientación de forma regular, como muestra la figura 12.42. Las pantallas de este tipo se conocen como “nemáticas que dan vueltas”. El plano de polarización de la luz se gira 90° cuando pasa a través del dispositivo y por lo tanto tiene la orientación correcta para pasar a través del polarizador horizontal.

En la carátula de un reloj, un espejo refleja la luz hacia atrás y la luz regresa en su misma trayectoria, lo que permite que el dispositivo se vea brillante. Cuando se aplica un voltaje a las placas, las moléculas del líquido cristalino se alinean con el voltaje [Figura 12.42(b)]. Los rayos de luz entonces no están orientados correctamente para pasar a través del polarizador horizontal, y el dispositivo se ve oscuro.

Las pantallas de las computadoras emplean iluminación posterior en lugar de luz reflejada, pero el principio es el mismo. Las pantallas de las computadoras están divididas en un gran número de celdas muy pequeñas, y el voltaje en cada punto sobre la superficie de la pantalla se controla mediante transistores hechos de películas delgadas de silicio amorfo. Para la exhibición a color se emplean filtros de color rojo-verde-azul. Toda la pantalla se renueva a una frecuencia aproximada de 60 Hz, de tal forma que la imagen de la pantalla pueda cambiar con rapidez con respecto al tiempo de respuesta del ojo humano. Las pantallas de este tipo representan logros tecnológicos notables que se basan en una combinación de descubrimientos científicos básicos y de ingeniería creativa.

Ejercicios relacionados: 12.64, 12.74, 12.78.



◀ **Figura 12.42** Ilustración esquemática de la operación de una pantalla de cristal líquido (LCD) nemático torcido. (a) La luz ordinaria, la cual no está polarizada, pasa a través del polarizador vertical. La luz polarizada verticalmente después pasa hacia la capa de líquido cristalino, en donde el plano de polarización se gira 90° . Ésta al pasar a través del polarizador horizontal, es reflejada, y se regresa por la misma trayectoria para dar una pantalla brillante. (b) Cuando se aplica un voltaje al electrodo de segmento que cubre el área pequeña, las moléculas del cristal líquido se alinean en la dirección de la trayectoria de la luz. Entonces, la luz polarizada verticalmente no es girada 90° y no es posible que pase a través del polarizador horizontal. Por lo tanto, el área delimitada por el pequeño electrodo de segmento transparente aparece oscura. Los relojes digitales generalmente tienen estos dispositivos.

12.9 NANOMATERIALES

El prefijo “nano” significa 10^{-9} . (Sección 1.4) Cuando las personas hablan sobre “nanotecnología”, generalmente se refieren a los dispositivos que se encuentran en la escala de 1-100 nm. Es evidente que las propiedades de los semiconductores y de los metales cambian en este intervalo de tamaños. Los **nanomateriales**, aquellos que tienen dimensiones en la escala de 1-100 nm, son investigados intensamente en los laboratorios científicos y de ingeniería. La química desempeña una función importante en la investigación de los nanomateriales.

Semiconductores en la nanoescala

Revise la figura 12.1 y considere las imágenes de niveles de energía electrónicos para las moléculas y sólidos voluminosos. Los electrones se encuentran en orbitales moleculares discretos en el caso de moléculas individuales, y en bandas deslocalizadas en el caso de los sólidos. ¿Hasta qué punto una molécula es lo suficientemente larga para que comience a comportarse como si tuviera bandas deslocalizadas, en lugar de orbitales moleculares localizados? En el caso de los semiconductores, tanto la teoría como la experimentación ahora nos indican que la respuesta es de aproximadamente 1 a 10 nm (aproximadamente de 10 a 100 átomos). El número exacto depende del material semiconductor específico. Las ecuaciones de mecánica



▲ **Figura 12.43** Polvos de Cd_3P_2 con diferentes tamaños de partículas.

Las flechas indican un incremento en el tamaño de las partículas y una disminución correspondiente en la energía del espacio de banda, por lo que el material se observa blanco (nanopartículas más pequeñas), amarillo, anaranjado, rojo, café y, por último, negro (las nanopartículas más grandes).

cuántica que se utilizaron para los electrones en los átomos pueden aplicarse a los electrones (y huecos) en los semiconductores para estimar el tamaño en el que se presentan efectos inusuales debido al paso de orbitales moleculares a bandas. Debido a que estos efectos se vuelven importantes entre 1 y 10 nm, las partículas semiconductoras con diámetros en este intervalo de tamaños se conocen como *puntos cuánticos*.

Uno de los efectos más espectaculares es que el espacio de banda del semiconductor cambia sustancialmente con un tamaño en el intervalo de 1 a 10 nm. Conforme la partícula se hace más pequeña, el espacio de banda se hace más grande. Este efecto se aprecia a simple vista, como muestra la figura 12.43 ◀.

En el nivel macro, el semiconductor fosfuro de cadmio se observa negro porque su espacio de banda es pequeño ($E_g = 0.5 \text{ eV}$), y absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible. Conforme los cristales se hacen más pequeños, el material cambia de color progresivamente hasta que se observa blanco! Se ve blanco porque ahora no se absorbe luz visible. El espacio de banda es tan grande que sólo la luz ultravioleta de alta energía puede excitar a los electrones hacia la banda de conducción ($E_g > 3.0 \text{ eV}$).

La elaboración de puntos cuánticos resulta más sencilla si se realizan reacciones químicas en disolución. Por ejemplo, para formar CdS , podemos mezclar $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2S en agua. Si no hacemos otra cosa, se precipitarán cristales grandes de CdS . Sin embargo, si primero agregamos al agua un polímero con carga negativa (como el polifosfato, $-(\text{OPO}_2)_n-$), el Cd^{2+} se asociará con el polímero, como pequeñas "bolas de carne" en el polímero "espagueti". Cuando se agrega el sulfuro, las partículas de CdS crecen, pero se evita que formen cristales grandes con el polímero. Es necesario llevar a cabo de manera adecuada las condiciones de la reacción para producir nanocristales que tengan un tamaño y forma uniformes.

En la sección 12.3 vimos que los semiconductores pueden emitir luz cuando se les aplica un voltaje. Algunos semiconductores también pueden emitir luz con una longitud de onda igual a la energía de espacio de banda cuando se iluminan mediante luz con energías de fotones más grandes que el espacio de banda. Este proceso se conoce como *fotoluminiscencia*. Un electrón de la banda de valencia primero absorbe un fotón y es promovido hacia la banda de conducción. Si el electrón excitado después cae de nuevo en el hueco, puede emitir un fotón con una energía igual al espacio de banda. En el caso de los puntos cuánticos, el espacio de banda puede ajustarse mediante el tamaño de los cristales, y de este modo es posible obtener todos los colores del arco iris a partir de un solo material (Figura 12.44 ◀).

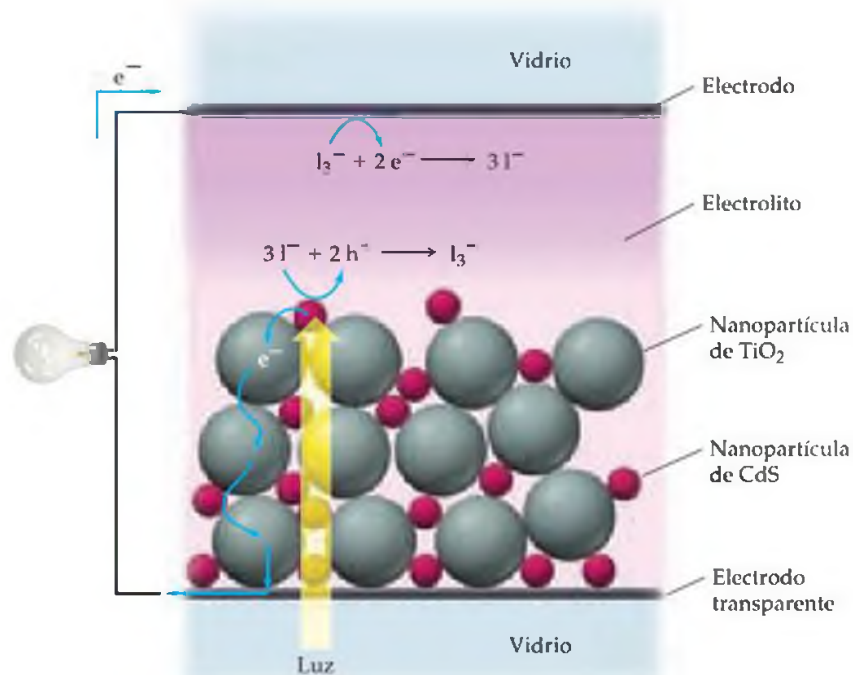
Los puntos cuánticos están siendo estudiados para aplicaciones en electrónica, rayos láser o en imagenología médica, debido a que son muy brillantes, muy estables y lo suficientemente pequeñas para ser absorbidas por células vivas, incluso después de ser recubiertas con una capa superficial biocompatible. Los puntos cuánticos de los semiconductores como el InP , CdSe , CdS y PbS , con tamaños en el intervalo de 3 a 5 nm, se han utilizado en lugar de moléculas orgánicas conjugadas de tinte para absorber luz y transferir electrones hacia nanopartículas de TiO_2 hasta cierto punto más grandes (Figura 12.45 ▶) en una variación de la celda solar descrita en el capítulo 9 (Sección 9.8: "La química en acción: orbitales y energía").

Los semiconductores no tienen que reducirse hasta la nanoescala en las tres dimensiones para mostrar propiedades nuevas. Pueden fijarse en áreas bidimensionales relativamente grandes de un sustrato, pero sólo con algunos nanómetros de espesor, o incluso más delgados, para hacer *pozos cuánticos*. Los *alambres cuánticos*, en el que el diámetro del alambre semiconductor es de tan sólo unos cuantos nanómetros, pero cuya longitud es muy grande, también se han fabricado mediante diferentes trayectorias químicas. Tanto en los pozos cuánticos como en los alambres cuánticos, las mediciones de las dimensiones en la nanoescala muestran comportamiento cuántico, pero en una dimensión grande, las propiedades parecen las mismas que las de un material voluminoso.



▲ **Figura 12.44** Nanopartículas semiconductoras de CdS de tamaños diferentes.

Cuando se iluminan con luz ultravioleta ligera, estas disoluciones de nanopartículas semiconductoras emiten la luz correspondiente a sus energías de espacio de banda respectivas.



◀ **Figura 12.45** Celda solar de dióxido de titanio sensibilizada con nanopartículas semiconductoras. En esta celda solar las nanopartículas de CdS absorben fotones visibles y transfieren a los electrones de su banda de conducción hacia la banda de conducción de las nanopartículas de TiO₂ más grandes. Los electrones (e⁻) después se mueven a través de las nanopartículas de TiO₂ hacia el electrodo transparente y a través de un circuito externo generando electricidad. El hueco (h⁺) que se crea en la nanopartícula de CdS es llenado a través de la oxidación de iones yoduro, I⁻, en el electrolito. Los iones I⁻ son regenerados mediante reacciones de reducción en el electrodo opuesto. Las longitudes de onda de la luz que son absorbidas por las nanopartículas de CdS pueden ajustarse controlando su tamaño.

Metales en la nanoescala

Los metales también tienen propiedades inusuales en la escala de longitudes de 1 a 100 nm. Fundamentalmente esto se debe a que la *trayectoria libre media* de un electrón en un metal a temperatura ambiente es por lo general de 1 a 100 nm. La trayectoria libre media de un electrón es la distancia promedio que puede recorrer antes de chocar con algo (otro electrón, un átomo o la superficie del metal) y “dispersarse”. Entonces, cuando el tamaño de la partícula de un metal es de 100 nm o menor, uno esperaría que se presentaran efectos inusuales.

Aunque no se comprendía del todo, las personas han sabido por cientos de años que los metales son distintos cuando se dividen muy finamente. Ya en el siglo xv, los fabricantes de vitrales sabían que el oro disperso en el vidrio fundido daba a éste un hermoso color rojo profundo (Figura 12.46 ▶). Mucho tiempo después, en 1857, Michael Faraday ∞ (Sección 20.5) registró que las dispersiones de pequeñas partículas de oro podrían hacerse estables y que eran de colores intensos; algunas de las disoluciones coloidales originales que él hizo se encuentran todavía en la Royal Institution of Great Britain’s Faraday Museum en Londres (Figura 12.47 ▶). En la sección 13.6 estudiaremos a los coloides con más detalle. Otras propiedades físicas y químicas de las nanopartículas metálicas también son diferentes a las de las partículas voluminosas. Las partículas de oro con diámetros menores a los 20 nm funden a una temperatura mucho más baja que el oro voluminoso, y entre 2 y 3 nm el oro ya no es un metal “noble”, no reactivo; en este intervalo de tamaño se vuelve químicamente reactivo.

En dimensiones correspondientes a la nanoescala, la plata tiene propiedades análogas a las del oro en cuanto a sus hermosos colores, aunque es más reactiva que el oro. En la actualidad, hay un gran interés en los laboratorios de investigación de todo el mundo por aprovechar las propiedades ópticas inusuales de las nanopartículas metálicas para aplicarlas en imágenes biomédicas y en la detección química.

Nanotubos de carbono

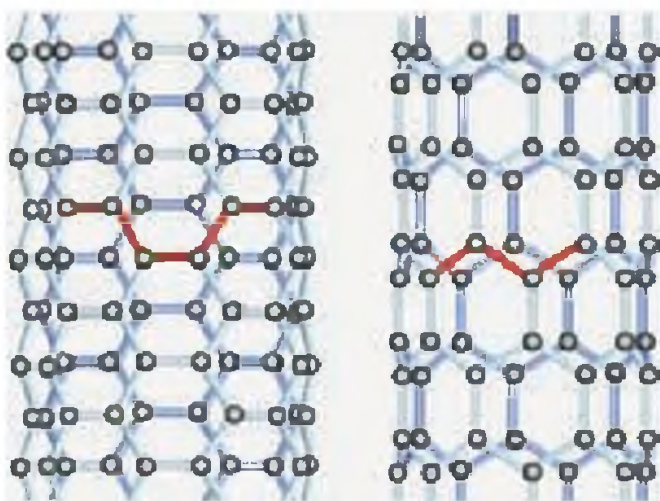
Hemos visto que el carbono elemental es extraordinariamente interesante. En su forma sólida con hibridación sp³ es diamante; en su forma sólida con hibridación sp² es grafito; en su forma molecular es C₆₀. ∞ (Sección 11.8) Poco después del descubrimiento del C₆₀, los químicos descubrieron los nanotubos de carbono. Podemos visualizar estos nanotubos como láminas enrolladas de grafito y selladas en uno o



▶ **Figura 12.46** Vitrail de la Catedral de Milán en Italia. El color rojo se debe a nanopartículas de oro. Fototeca della Veneranda Fabbrica del Duomo di Milano.



▶ **Figura 12.47** Disoluciones de nanopartículas de oro coloidales preparadas por Michael Faraday en la década de 1850. Éstas se exhiben en el Museo Faraday en Londres.



▲ **Figura 12.48 Modelos atómicos de los nanotubos de carbono.** Izquierda: nanotubo de “sillón”, el cual presenta un comportamiento metálico. Derecha: nanotubo en “zig-zag” el cual puede ser semiconductor o metálico, según el diámetro del tubo.

ambos extremos por media molécula de C_{60} (Figura 12.48 ◀). Los nanotubos de carbono se elaboran de forma similar a la utilizada para formar C_{60} . Pueden elaborarse en sus formas de *monocapa* o *multicapa*. Los nanotubos de carbono multicapa consisten en tubos dentro de tubos, anidados entre sí: los nanotubos de carbono monocapa consisten de tubos individuales. Los nanotubos de carbono monocapa pueden medir 1000 nm de longitud o más, pero tan sólo miden 1 nm de diámetro. De acuerdo con el diámetro de la lámina de grafito y de cómo se enrollan, los nanotubos de carbono pueden comportarse como semiconductores o metales.

El hecho de que los nanotubos de carbono puedan ser semiconductores o metálicos sin dopado alguno es algo único entre todos los materiales de estado sólido, y se están haciendo muchos esfuerzos por fabricar dispositivos electrónicos basados en carbono. En 2003 los químicos aprendieron cómo separar nanotubos de carbono metálicos de los nanotubos de carbono semiconductores. Debido a que los elementos básicos

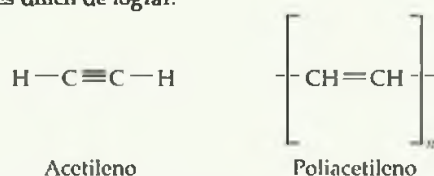
de los transistores son semiconductores y metales, existe un gran interés en construir circuitos electrónicos de nanoescala utilizando solamente nanotubos de carbono. El primer artículo sobre un transistor de efecto de campo (FET, relacionado con el MOSFET) utilizando un solo nanotubo de carbono como canal se publicó en 1998.

Los nanotubos de carbono también se están estudiando por sus propiedades mecánicas. La estructura de los enlaces carbono-carbono de los nanotubos significa que las imperfecciones que pudieran aparecer en un nanolambre metálico de dimensiones similares están prácticamente ausentes. Los experimentos con nanotubos de carbono individuales sugieren que serían más fuertes que el acero, si el acero tuviera las dimensiones de un nanotubo de carbono. Los nanotubos de carbono también se han adicionado (“hilado”) en fibras con polímeros, lo que añade resistencia y durabilidad al material combinado.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

Un *polímero conductor* es un polímero que puede conducir electricidad. Algunos polímeros se pueden hacer semiconductores; otros pueden ser casi metálicos. El poliacetileno es un ejemplo de un polímero que es un semiconductor. También se puede dopar para incrementar su conductividad.

El poliacetileno está hecho de acetileno mediante una reacción que parece sencilla pero que en realidad es difícil de lograr:



- ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono, y la geometría alrededor de dichos átomos, tanto en el acetileno como en el poliacetileno?
- Escriba una ecuación balanceada para hacer poliacetileno a partir de acetileno.
- El acetileno es un gas a temperatura y presión ambiente (298 K, 1.00 atm). ¿Cuántos gramos de poliacetileno puede hacer a partir de un recipiente de 5.00 L de gas acetileno a temperatura y presión ambiente? Asuma que el acetileno se comporta de manera ideal, y que la reacción de polimerización ocurre con rendimiento de 100 por ciento.
- Mediante el uso de las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4, prediga si la formación de poliacetileno a partir de acetileno es endotérmica o exotérmica.

SOLUCIÓN

Análisis: Para el inciso (a), debemos recordar lo que aprendimos respecto a la hibridación sp , sp^2 y sp^3 y la geometría. (Sección 9.5) En el inciso (b), debemos escribir una ecuación balanceada. Para el inciso (c), debemos utilizar la ecuación del gas ideal (Sección 10.4). Para el inciso (d), debemos recordar las definiciones de endotérmico y exotérmico, y la manera en que se pueden utilizar las entalpías de enlace para predecir las entalpías de reacción generales. (Sección 8.8)

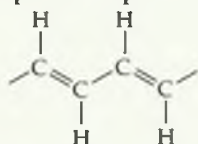
Estrategia: Para el inciso (a), debemos representar las estructuras químicas del reactivo y del producto. Para el inciso (b), debemos asegurarnos de que la ecuación esté balanceada de manera apropiada. Para el inciso (c), debemos realizar una conversión de litros de

gas a moles de gas, mediante el uso de la ecuación del gas ideal ($PV = nRT$); luego debemos convertir de moles de acetileno gaseoso a moles de poliacetileno mediante el uso de la respuesta del inciso (b); luego, podemos convertir a gramos de poliacetileno. Para el inciso (d), debemos recordar que $\Delta H_{rxn} = \Sigma$ (entalpías de enlace de los enlaces rotos) $- \Sigma$ (entalpías de enlace de los enlaces formados).

Resolución:

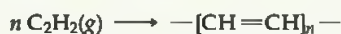
(a) El carbono siempre forma cuatro enlaces. De esta manera, cada átomo de C debe tener un enlace sencillo con el H y un enlace triple en el otro átomo de C en el acetileno. Como resultado, cada átomo de C tiene dos dominios de electrones y debe ser hibridado sp . Esta hibridación sp significa también que los ángulos H—C—C en el acetileno son de 180° , y la molécula es lineal.

Podemos escribir la estructura parcial del poliacetileno de la siguiente manera:



Cada carbono es idéntico, pero ahora tienen tres dominios de electrones enlazantes que lo rodean. De esta manera, la hibridación de cada átomo de carbono es sp^2 , y cada carbono tiene una geometría trigonal plana, con ángulos de 120° .

(b) Podemos escribir:



Observe que todos los átomos presentes originalmente en el acetileno terminan con el producto poliacetileno.

(c) Podemos utilizar la ecuación del gas ideal de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ (1.00 \text{ atm})(5.00 \text{ L}) &= n(0.08206 \text{ L atm/K mol})(298 \text{ K}) \\ n &= 0.204 \text{ mol} \end{aligned}$$

El acetileno tiene una masa molar de 26.0 g/mol ; por lo tanto, la masa de 0.204 mol es de $(0.204 \text{ mol})(26.0 \text{ g/mol}) = 5.32 \text{ g}$ de acetileno.

Observe de la respuesta del inciso (b), que todos los átomos en el acetileno entran en el poliacetileno. Entonces, debido a la conservación de la masa, la masa del polietileno producido debe ser también de 5.32 g , si asumimos un rendimiento de 100 por ciento.

(d) Consideremos el caso para $n = 1$. Observamos que del lado del reactivo de la ecuación en el inciso (b) tiene un enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$ y dos enlaces sencillos C—H . Del lado del producto de la ecuación en el inciso (b) tiene un enlace doble $\text{C}=\text{C}$, un enlace sencillo C—C (para ligarlo al monómero adyacente) y dos enlaces sencillos C—H . Por lo tanto, rompemos un enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$ y se forma un enlace doble $\text{C}=\text{C}$ y un enlace sencillo C—C . En consecuencia, al cambio de entalpía para la formación de poliacetileno es:

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn} &= (\text{entalpía del enlace triple } \text{C}\equiv\text{C}) - (\text{entalpía del enlace doble } \text{C}=\text{C}) \\ &\quad - (\text{entalpía del enlace sencillo } \text{C—C}) \\ \Delta H_{rxn} &= (839 \text{ kJ/mol}) - (614 \text{ kJ/mol}) - (348 \text{ kJ/mol}) \\ &= -123 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Debido a que ΔH es un número negativo, la reacción libera calor y es exotérmica.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 12.1 En este capítulo consideramos la clasificación de los materiales de acuerdo con sus enlaces (iónico, metálico o covalente) y conductividades eléctricas (aislantes, metales o semiconductores). Por lo general los sólidos iónicos son aislantes. Por lo general los sólidos metálicos son buenos conductores de la electricidad. Los sólidos de red covalente pueden ser semiconductores o aislantes.

Sección 12.2 En los sólidos extendidos, la mejor manera de representar los niveles de energía del electrón es mediante bandas continuas en lugar de orbitales moleculares discretos. Los metales tienen una banda parcialmente llena, lo que hace más fácil a los electrones moverse entre los orbitales moleculares llenos y los vacíos en el sólido. Los semiconductores así como los aislantes tienen un espacio de energía

conocido como **espacio de banda** que separa la **banda de valencia** llena y la **banda de conducción** vacía. En dichos materiales los electrones tienen que estar excitados sobre el espacio de banda para que el material conduzca electricidad.

Sección 12.3 Los **semiconductores elementales** contienen un solo elemento mientras que los **semiconductores compuestos** contienen dos o más elementos. En un semiconductor típico la banda de valencia está hecha de orbitales moleculares de enlace y la banda de conducción de orbitales moleculares de antienlace. El tamaño del espacio de banda se incrementa (a) al disminuir la distancia de enlace, debido al aumento del traslape de orbitales, y (b) a medida que la diferencia en la electronegatividad entre los dos elementos aumenta, debido al aumento de la polaridad de enlace.

Los **semiconductores dopados** modifican su capacidad para conducir electricidad mediante órdenes de magnitud. Un semiconductor de tipo n es aquel que está dopado de modo que existe un exceso de electrones en la banda de conducción; un semiconductor tipo p es aquel que está dopado de modo que existe un exceso de huecos en la banda de valencia.

Las razones para la predominancia del silicio en los dispositivos electrónicos son su abundancia, bajo costo y capacidad para crecer dentro de cristales de pureza elevada, así como la habilidad de su óxido nativo de crecer en él en perfecta concordancia con los átomos que están por debajo. El diseño del **transistor**, la parte principal del circuito integrado, se basa en la unión entre el silicio de tipo n y de tipo p. Las celdas solares se basan también en la unión entre el material de tipo p y de tipo n. En una **celda solar**, se pueden absorber los fotones con energías mayores que su energía de espacio de banda cerca de la unión p-n, lo que provoca la conversión de energía óptica a energía eléctrica.

Los **diodos emisores de luz (LEDs)** funcionan como una celda solar a la inversa. Los electrones en la banda de conducción del semiconductor de tipo n son forzados a la unión en donde se encuentran los huecos del semiconductor de tipo p. El electrón cae en el hueco vacío y su energía se convierte en una luz cuyos fotones tienen una energía igual al espacio de banda.

Sección 12.4 Los materiales cerámicos son sólidos inorgánicos, y por lo general tienen estabilidad térmica elevada, usualmente formados a través de enlaces de red tridimensionales. Los enlaces en los materiales cerámicos pueden ser un enlace covalente o un enlace iónico, y los materiales cerámicos pueden ser cristalinos o amorfos. El **proceso sol-gel** desempeña una función importante en el proceso de los materiales cerámicos comerciales. El proceso comienza con la formación de un **sol**, una suspensión de partículas muy pequeñas de tamaño uniforme, la cual se transforma luego en un **gel**, en donde las partículas forman una red interconectada. Finalmente, las pequeñas partículas se comprimen y se calientan a altas temperaturas. Éstas coalescen a través de un proceso llamado sinterización.

Sección 12.5 Un **superconductor** es un material capaz de conducir una corriente eléctrica sin resistencia aparente cuando se enfría debajo de su **temperatura de transición superconductora**, T_c . Desde el descubrimiento del fenómeno en 1911, se ha descubierto que muchos elementos y compuestos son superconductores al enfriarse a temperaturas muy bajas. Los **cerámicos superconductores** como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ son capaces de adquirir superconductividad a temperaturas más altas que para cualquier superconductor no cerámico.

Sección 12.6 Los **polímeros** son moléculas de masa molecular elevada formados al unir grandes números de pequeñas moléculas, llamadas **monómeros**. En una reacción de **polimerización por adición**, las moléculas forman enlaces nuevos al abrir los enlaces π existentes. Por ejemplo, el polietileno se forma cuando se abren los enlaces dobles carbono-carbono del etileno. En una reacción de **polimerización por condensación**, los monómeros se unen mediante la separación de una pequeña molécula de entre ellas. Por ejemplo, los distintos tipos de nylon se forman al eliminar una molécula de agua de entre un amino y un ácido carboxílico. Un polímero formado por dos tipos distintos de monómeros se llama **copolímero**.

Los **plásticos** son materiales que se pueden formar en distintas formas, por lo general mediante la aplicación de calor y presión. Los polímeros **termoplásticos** se pueden reutilizar, quizá a través de calentamiento, al contrario de los **plásticos termoestables**, los cuales se forman dentro de objetos a través de un proceso químico irreversible y no se pueden reutilizar con facilidad. Un **elastómero** es un material que exhibe un comportamiento elástico; esto es, regresa a su forma original mediante estiramiento o flexión.

Los polímeros son altamente amorfos, pero algunos materiales poseen cierto grado de **cristalinidad**. Para una composición química dada, la cristalinidad depende de la masa molecular y del grado de ramificaciones a lo largo de la cadena principal del polímero. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad con pocas ramificaciones laterales y alta masa molecular, tiene un grado más alto de cristalinidad que el polietileno de baja densidad, el cual tiene una menor masa molecular y un relativo alto grado de ramificación. Las propiedades de los polímeros también se ven afectados en gran medida por el **entrecruzamiento**, en el cual las cadenas cortas de átomos se conectan a lo largo de las cadenas de los polímeros. El caucho está entrecruzado por cadenas cortas de átomos de azufre mediante un proceso llamado **vulcanización**.

Sección 12.7 Un **biomaterial** es cualquier material que tiene una aplicación biomédica. Por lo general los biomateriales están en contacto con los tejidos y fluidos del cuerpo. Deben ser **biocompatibles**, lo que significa que no son tóxicos, ni causan una respuesta inflamatoria. Deben cumplir ciertos requisitos físicos, tales como ser confiables a largo plazo, resistencia y flexibilidad o dureza, dependiendo de la aplicación. Deben cumplir también con los requerimientos químicos de no reactividad en un ambiente biológico, o de ser biodegradable. Por lo general los biomateriales son polímeros con propiedades específicas para la aplicación.

Sección 12.8 Un **cristal líquido** es una sustancia que exhibe una o más fases ordenadas a una temperatura arriba del punto de fusión del sólido. En una **fase líquido-cristalina nemática** las moléculas se alinean a lo largo de una dirección común, pero los extremos de las moléculas no están alineados. En una **fase líquido-cristalina esméctica** los extremos de las moléculas están alineados de manera que éstas forman láminas. Por lo general las fases líquido-cristalina nemática y esméctica están compuestas por moléculas con formas elongadas y bastante rígidas, con grupos polares a lo largo de la molécula para ayudar a retener la alineación relativa a través de interacciones dipolo-dipolo. La **fase líquido-cristalina colestérica** está compuesta por moléculas que se alinean como en fases líquido-cristalina nemática, pero con

cada molécula que da vuelta con respecto a sus vecinas, para formar una estructura helicoidal.

Sección 12.9 La nanotecnología es la manipulación de la materia, y la fabricación de dispositivos, en una escala de 1-100 nm. Se estudian las propiedades inusuales de los semiconductores, los metales y el carbono en la escala de tamaño 1-100 nm. Los puntos cuánticos son partículas semiconductoras con diámetros de 1-10 nm. En este intervalo de tamaño

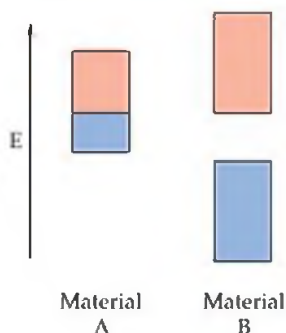
la energía del espacio de banda del material depende del tamaño. Las nanopartículas metálicas tienen propiedades químicas y físicas diferentes en un intervalo de tamaño de 1-100 nm. Por ejemplo, el oro es más reactivo y ya no tiene el color dorado. Los nanotubos de carbono son láminas de grafito enrolladas, y se pueden comportar como semiconductores o como metales dependiendo en la forma en que se enrollan. En la actualidad se desarrollan aplicaciones para estos nanomateriales en imagenología, electrónica y medicina.

HABILIDADES CLAVE

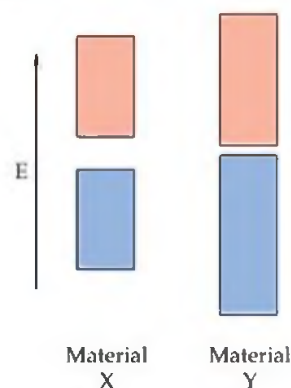
- Comprender la relación entre el tipo de enlace que mantiene a los átomos unidos en un material y la conductividad eléctrica del material.
- Comprender la manera en que los orbitales se combinan para formar bandas y poder diferenciar las estructuras de bandas electrónicas de los metales, semiconductores y aislantes.
- Poder reconocer los semiconductores elementales y compuestos a partir de sus fórmulas empíricas. Poder utilizar la tabla periódica para comparar de manera cualitativa las energías del espacio de banda de los semiconductores.
- Comprender la manera en que el dopado de tipo n y de tipo p se puede utilizar para controlar la conductividad de los semiconductores y la manera en que funcionan los dispositivos semiconductores más importantes, chips de silicio, LEDs y celdas solares.
- Comprender la manera en que la formación de disoluciones sólidas puede controlar los espacios de banda de los semiconductores.
- Familiarizarse con los enlaces y propiedades de los materiales cerámicos.
- Comprender la manera en que las propiedades magnéticas y eléctricas de los superconductores difieren de los conductores ordinarios. Comprender las diferencias entre los superconductores convencionales y los superconductores de alta T_c .
- Comprender la manera en que se forman los polímeros a partir de los monómeros. Poder reconocer las características de una molécula a la que se le permite reaccionar para formar un polímero. Comprender las diferencias entre la polimerización por adición y la polimerización por condensación.
- Comprender la manera en que las interacciones entre las cadenas de polímeros afectan a las propiedades físicas de los polímeros.
- Familiarizarse con las características y las aplicaciones de los biomateriales.
- Comprender la manera en que los arreglos moleculares característicos de los cristales líquidos en fase nemática, esméctica y colestérica difieren de los líquidos ordinarios y entre sí. Poder reconocer las características de una molécula que favorecen la formación de una fase en líquido-cristalina.
- Comprender la manera en que las propiedades de los semiconductores y metales voluminosos cambian al disminuir el tamaño de los cristales dentro de la escala de longitud en nanómetros.
- Familiarizarse con las estructuras y las propiedades únicas de los nanotubos de carbono.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

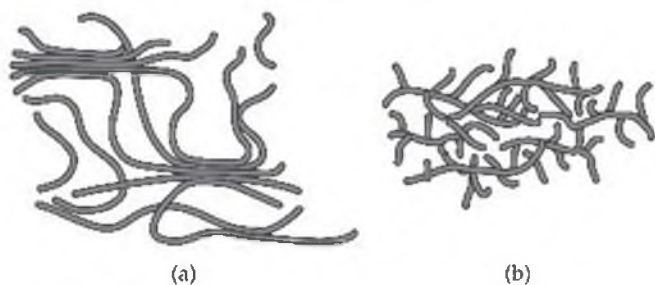
12.1 De acuerdo con las siguientes estructuras de banda, ¿qué material es un metal? [Sección 12.2]



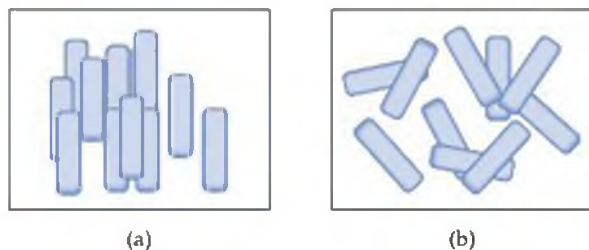
12.2 Las estructuras de banda que aparecen abajo pertenecen a semiconductores. Uno es AlAs y el otro es GaAs. ¿Cuál es cuál? [Sección 12.3]



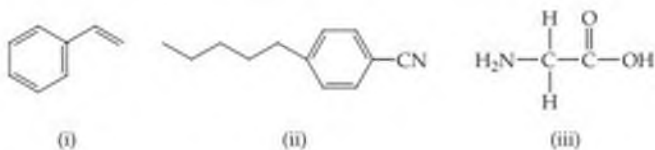
12.3 A continuación aparecen los modelos de dos polímeros diferentes. Según estos modelos, ¿qué polímero esperaría que fuese más denso? [Sección 12.6]



12.4 ¿Qué figura representa mejor a las moléculas que se encuentran en la fase líquido-cristalina? [Sección 12.8]

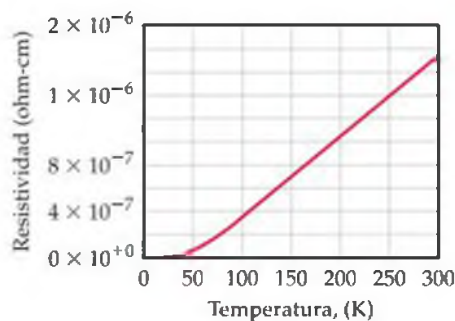
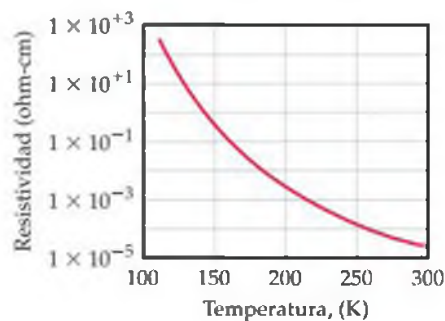
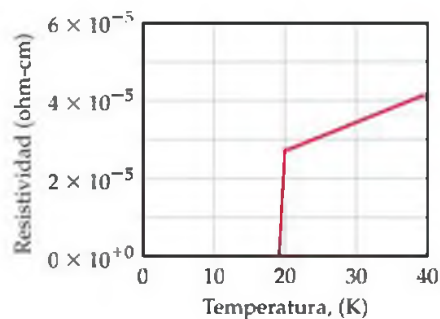


12.5 Considere las moléculas que aparecen abajo. (a) ¿Cuál de ellas sería más probable que forme un polímero de adición? (b) ¿Cuál de ellas sería más probable que forme un polímero de condensación? (c) ¿Cuál de ellas sería más probable que forme un cristal líquido? [Secciones 12.6 y 12.8]



12.6 Las tres gráficas que aparecen a continuación muestran la conductividad como una función de la temperatura para los tres diferentes tipos de materiales: un semiconductor con un espacio de banda pequeño, un conductor metálico y

un superconductor. ¿Cuál gráfica corresponde a qué material? (*Sugerencia:* recuerde que en la energía térmica del semiconductor es necesario excitar los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción). [Secciones 12.1, 12.3 y 12.5]



EJERCICIOS

Tipos de materiales y estructura electrónica de los materiales

12.7 Clasifique cada uno de los siguientes materiales como metal, semiconductor o aislante: (a) GaN (b) B (c) ZnO (d) Pb

12.8 Clasifique cada uno de los siguientes materiales como metal, semiconductor o aislante: (a) InAs (b) MgO (c) HgS (d) Sn

12.9 En la figura 12.1 aparecen los diagramas de orbital molecular para las cadenas lineales de átomos de hidrógeno con dos y cuatro átomos en la cadena. Construya un diagrama de orbital molecular para una cadena que contiene seis átomos de hidrógeno y utilícelo para responder a las siguientes preguntas: (a) ¿Cuántos orbitales moleculares existen en el diagrama? (b) ¿Cuántos nodos existen en el orbital molecular de menor energía? (c) ¿Cuántos nodos hay entre en el orbital molecular de mayor energía? (d) ¿Cuántos nodos hay en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO)? (e) ¿Cuántos nodos existen en el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO)?

12.10 Repita el ejercicio 12.9 para una cadena de ocho átomos de hidrógeno.

12.11 Establezca si los enunciados siguientes son falsos o verdaderos, y por qué.

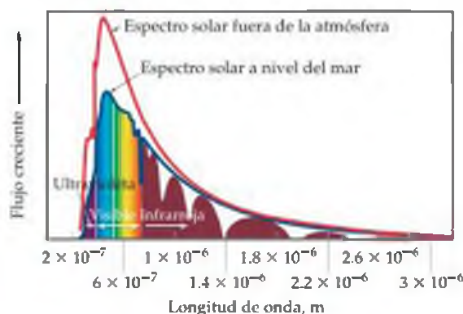
- (a) Los semiconductores tienen un espacio de banda más grande que los aislantes.
- (b) El dopado de un semiconductor lo hace más conductivo.
- (c) Los metales tienen electrones deslocalizados.
- (d) La mayoría de los óxidos metálicos son aislantes.

12.12 Establezca si los enunciados siguientes son falsos o verdaderos, y por qué.

- (a) La energía típica del espacio de banda de un aislante es de 400 kJ/mol.
- (b) La banda de conducción tiene más energía que la banda de valencia.
- (c) Los electrones pueden conducir bien si su banda de valencia está llena.
- (d) Los huecos se refieren a los sitios atómicos vacíos en un cristal sólido.

Semiconductores

- 12.13** Para cada uno de los siguientes pares de semiconductores, ¿cuál tiene el espacio de banda más grande?: (a) CdS o CdTe (b) GaN o InP (c) GaAs o InAs?
- 12.14** Para cada uno de los siguientes pares de semiconductores, ¿cuál tiene el espacio de banda más grande?: (a) InP o InAs (b) Ge o AlP (c) AgI o CdTe?
- 12.15** Si desea dopar GaAs para hacer un semiconductor tipo n con un elemento que reemplace al Ga, ¿qué elemento(s) escogería?
- 12.16** Si desea dopar GaAs para hacer un semiconductor tipo p con un elemento que reemplace al As, ¿qué elemento(s) escogería?
- 12.17** ¿Qué ventajas tiene el silicio sobre otros semiconductores para su uso en circuitos integrados?
- 12.18** ¿Por qué es tan importante que los cristales de Si sean 99.99999999% puros, al contrario de la pureza al 99%, para los chips de silicio?
- 12.19** ¿Qué material es tradicionalmente utilizado para fabricar la compuerta en un transistor MOSFET? ¿Qué material se utiliza en la siguiente generación de transistores?
- 12.20** Busque la medida del diámetro de un átomo de silicio, en Å. La longitud del canal en un chip procesador Pentium 4 es de 65 nm de largo. ¿A cuántos átomos de silicio corresponde?
- 12.21** El silicio tiene un espacio de banda de 1.1 eV a temperatura ambiente. (a) ¿A qué longitud de onda de luz corresponde un fotón de esta energía? (b) Dibuje una línea vertical con esta longitud de onda en la figura que aparece, la cual muestra la emisión de la luz del sol como una función de la longitud de onda. ¿Absorbe el silicio toda, parte o nada de la luz visible que proviene del sol?



Materiales cerámicos

- 12.27** Los metales como el Al o el Fe, y muchos plásticos son reciclables. Con la excepción de muchos tipos de vidrio, tales como el vidrio de botella, los materiales cerámicos en general no son reciclables. ¿Cuál es la característica que los hace menos aptos para el reciclaje?
- 12.28** Es deseable construir automóviles hechos con materiales ligeros para incrementar al máximo el ahorro de combustible. Todos los materiales cerámicos que aparecen en la tabla 12.3 son menos densos que el acero. ¿Por qué cree que los materiales cerámicos no se usan con más frecuencia en la construcción de automóviles?
- 12.29** ¿Por qué la formación de partículas muy pequeñas de tamaño uniforme es tan importante para muchas aplicaciones de los materiales cerámicos?
- 12.30** Describa los pasos químicos generales en el proceso sol-gel, comience con el Zr(s) y el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(l)$. Indique en cada

- 12.22** El telururo de cadmio es un material importante para las celdas solares. (a) ¿Cuál es el espacio de banda del CdTe? (b) ¿A qué longitud de onda de luz corresponde un fotón de esta energía? (c) Dibuje una línea vertical a esta longitud de onda en la figura que aparece en el ejercicio 12.21, la cual muestra la emisión de la luz del sol como una función de la longitud de onda. (d) Con respecto al silicio, ¿absorbe el CdTe una porción grande o pequeña del espectro solar?
- 12.23** El semiconductor GaP tiene un espacio de banda de 2.2 eV. Los LEDs verdes están hechos con GaP puro. ¿Cuál es la longitud de onda de la luz que emite un LED hecho de GaP?
- 12.24** Los primeros LEDs estaban fabricados con GaAs, los cuales tienen un espacio de banda de 1.43 eV. ¿Qué longitud de onda emiten un LED hecho con GaAs? ¿A qué región del espectro electromagnético corresponde esta luz: a la luz UV, visible o IR?
- 12.25** El GaAs y el GaP forman disoluciones sólidas que tienen la misma estructura cristalina que sus materiales de los que se originan, con As y P distribuidos de manera aleatoria a través del cristal. $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ existe para cada valor de x . Si asumimos que el espacio de banda varía de manera lineal con la composición entre $x = 0$ y $x = 1$, estime el espacio de banda para $\text{GaP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$. ¿A qué longitud de onda de luz corresponde?
- 12.26** Los diodos emisores de luz roja están hechos de disoluciones sólidas de GaAs y GaP, $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (vea el ejercicio 12.25). Los LEDs rojos originales emiten luz con una longitud de onda de 660 nm. Si asumimos que el espacio de banda varía de manera lineal con la composición entre $x = 0$ y $x = 1$, estime la composición (el valor de x) que se utiliza en estos LEDs.

paso si se trata de una reacción de oxidación-reducción (consulte la sección 4.4), una reacción de condensación, o algún otro proceso.

- 12.31** A continuación aparece la dureza de algunas sustancias de acuerdo con una escala conocida como el valor de Knoop:

Sustancia	Valor de Knoop
Ag	60
CaCO_3	135
MgO	370
CaI	530
Cr	935
ZrB_2	1550
Al_2O_3	2100
TaC	2000

¿Cuál de estos materiales en la lista clasificaría como cerámicos? ¿Cuál sería su criterio para hacer esta clasificación? ¿La clasificación como cerámicos se relaciona con la dureza de Knoop? Si cree que es así, ¿es suficiente su dureza como criterio para determinar si una sustancia es un material cerámico? Explique su respuesta.

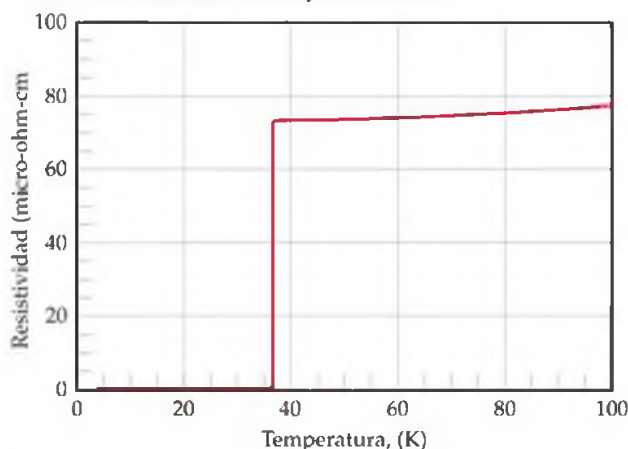
- 12.32 El carburo de silicio, SiC, tiene la estructura tridimensional que aparece a continuación en la figura.

- (a) Mencione otro compuesto que tenga la misma estructura. (b) ¿Los enlaces en el SiC serán predominantemente iónicos, metálicos o covalentes? (c) ¿De qué manera los enlaces y la estructura del SiC provocan su alta estabilidad térmica (a 2700 °C) y su dureza excepcional?



Superconductores

- 12.33 ¿Qué significa el término *superconductividad*? ¿Por qué podrían ser valiosos los materiales superconductores?
- 12.34 ¿Cuáles son las diferencias en las propiedades eléctricas y magnéticas entre un excelente conductor de electricidad metálico (como la plata) y una sustancia superconductora (como el Nb₃Sn) por debajo de su temperatura de transición superconductora?
- 12.35 La gráfica que aparece a continuación muestra la resistividad (una medida de la resistencia eléctrica) del MgB₂ como una función de la temperatura en la región aproximada entre 4 a 100 K. ¿Cuál es el importancia de la súbita caída en la resistividad debajo de los 40 K?



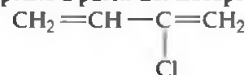
- 12.36 (a) ¿Cuál es la temperatura de transición superconductora, T_c ? (b) El descubrimiento de Müller y Bednorz de la superconductividad en un material cerámico de óxido de cobre a 35 K provocó una competencia entre los físicos y los químicos por encontrar materiales que presentaran superconductividad a temperaturas más altas. ¿Cuál sería la importancia de lograr valores de T_c arriba de los 77 K?
- 12.37 Explique cómo el efecto de Meissner se puede utilizar para hacer levitar los trenes. ¿De qué pudieran estar hechas las ruedas y los rieles de los trenes, y cuál sería el más apropiado para enfriarse?
- 12.38 El grupo 4B de nitruros metálicos (TiN, ZrN y HfN) así como el grupo 5B de nitruros metálicos (VN, NbN y TaN) son todos superconductores a baja temperatura. El nitruro de niobio(III), el cual tiene la T_c más alta, superconduce por debajo de los 16.1 K. Todos estos compuestos tienen estructuras cristalinas que son análogas a la estructura del cloruro de sodio. El nitruro de escandio adopta también la estructura del cloruro de sodio, pero no es un superconductor. (a) ¿A temperatura ambiente el NbN será un conductor metálico o aislante? (b) ¿A temperatura ambiente el ScN será un conductor metálico o aislante? (c) ¿Por qué cree que las propiedades del ScN son tan diferentes que las y de los nitruros metálicos de los grupos 4B y 5B? *Sugerencia:* considere la configuración electrónica del cation metálico.

Polímeros

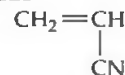
- 12.39 ¿Qué es un monómero? Escriba tres ejemplos de monómeros, tómelos de los ejemplos dados en este capítulo.
- 12.40 La estructura del decano aparece en el Ejercicio resuelto 12.5. El decano no se considera un polímero, mientras que el polietileno sí lo es. ¿Cuál es la diferencia?
- 12.41 Un éster es un compuesto formado por la reacción de condensación entre el ácido carboxílico y un alcohol. Utilice el índice para encontrar la explicación de los ésteres en el capítulo 25, y escriba un ejemplo de una reacción que forme un éster. ¿De qué manera se puede extender esta reacción para formar un polímero (un poliéster)?
- 12.42 Escriba una ecuación para la formación de un polímero mediante la reacción de condensación de los monómeros ácido succínico (HOOCCH₂CH₂COOH) y etilendiamina (H₂NCH₂CH₂NH₂).

- 12.43 Represente la estructura de los monómeros que se utilizan para formar cada uno de los siguientes polímeros que aparecen en la tabla 12.5: (a) cloruro de polivinilo, (b) nylon 6,6, (c) polietilenteraftalato.

- 12.44 Escriba la ecuación química que representa la formación de (a) policloropreno a partir del cloropreno

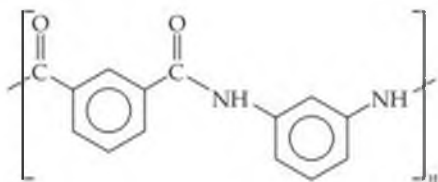


El policloropreno se utiliza en los sellos para el pavimento de carreteras, juntas de expansión, bandas transportadoras y fundas para alambres y cables; (b) el poliacrilonitrilo a partir del acrilonitrilo



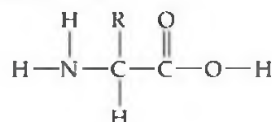
El poliacrilonitrilo se utiliza en muebles para el hogar, hilos para artesanías, ropa y muchos otros artículos.

- 12.45** El nylon Nomex®, un polímero de condensación, tiene la siguiente estructura:



Represente las estructuras de los dos monómeros que producen el Nomex®.

- 12.46** Las proteínas son polímeros formados mediante reacciones de condensación de aminoácidos, las cuales tienen la siguiente estructura general

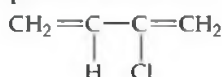


En esta estructura, R representa $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ u otro grupo de átomos. Represente la estructura general para un polímero poliaminoácido formado por la polimerización por condensación de la molécula que aparece aquí.

- 12.47** ¿Cuáles son las características que hacen flexible a un polímero? Explique cómo el entrecruzamiento afecta las propiedades químicas y físicas de un polímero.
- 12.48** ¿Cuáles son las características estructurales moleculares que ocasionan que el polietileno de alta densidad sea más denso que el polietileno de baja densidad?
- 12.49** ¿Son adecuadas siempre las propiedades de altas masas moleculares y el alto grado de cristalización de un polímero? Explique su respuesta.
- 12.50** Describa brevemente cada uno de los siguientes: (a) elastómero, (b) termoplástico, (c) plástico termofijo, (d) plastificador.

Biomateriales

- 12.51** El neopreno es un polímero de clorobutadieno.



El polímero se puede utilizar para formar tubos flexibles resistentes al ataque de diversos agentes químicos. Suponga que se propone el uso de tubos de neopreno como recubrimiento de los alambres de un marcapasos implantado en el corazón. ¿Qué preguntas haría para determinar si es apropiado para dicha aplicación?

- 12.52** De acuerdo con las estructuras que aparecen en la tabla 12.5 para el poliestireno y el poliuretano, ¿con cuál de estos dos tipos de polímeros esperaríamos que forme la interfase más efectiva con sistemas biológicos? Explique su respuesta.
- 12.53** Los pacientes que reciben injertos vasculares formados a partir de un material polimérico como el Dacron® requieren tomar medicamentos anticoagulantes de manera permanente para prevenir la formación de coágulos sanguíneos. ¿Por qué?, ¿qué avances en dichos implantes vasculares se requieren para que esta precaución ya no sea necesaria?

- 12.54** Hace muchos años, una empresa biomédica produjo y vendió un nuevo implante de válvula cardíaca muy eficiente. Sin embargo, más tarde salió del mercado debido a que los pacientes que lo utilizaban sufrían de una severa pérdida de glóbulos rojos. Describa qué propiedades de la válvula podrían ser responsables de este resultado.

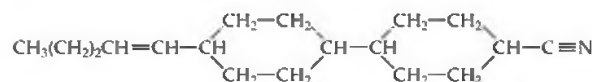
- 12.55** Las células cutáneas del cuerpo no se diferencian al colocarse simplemente en un medio de cultivo tisular; es decir, no se organizan dentro de la estructura de la piel, con capas diferentes y tipos de células diferentes. ¿Qué se necesita para que ocurra dicha diferenciación? Indique los requerimientos más importantes de cualquier material utilizado.
- 12.56** Si quisiera intentar el cultivo de células cutáneas en un medio que ofrece una estructura adecuada para las células y solamente cuenta con dos mallas, una hecha de poliestireno y la otra hecha de polietilentereftalato (Tabla 12.5), ¿Cuál escogería para sus experimentos? Explique su respuesta.

Cristales líquidos

- 12.57** ¿En qué se parecen una fase líquido-cristalina nemática y un líquido ordinario, y en qué se diferencian?
- 12.58** Al contrario de los líquidos ordinarios, se dice que los cristales líquidos poseen "orden". ¿Qué significa esto?
- 12.59** Describa lo que ocurre en el nivel molecular cuando una sustancia pasa de la fase sólida a la fase líquido-cristalina nemática a la fase líquido isotrópica (normal) durante el calentamiento.
- 12.60** ¿Qué observaciones hechas por Reinitzer acerca del benzoato de colesterilo sugiere que esta sustancia posee una fase líquido-cristalina?
- 12.61** Las moléculas que aparecen en la figura 12.39 poseen grupos polares (es decir, agrupamientos de átomos que dan

lugar a momentos dipolares grandes dentro de las moléculas). ¿Cómo podría favorecer la presencia de grupos polares a potenciar la tendencia a formar cristales líquidos?

- 12.62** Las fases líquido cristalinas tienden a ser más viscosas que la fase líquida isotrópica o normal de la misma sustancia. ¿Por qué?
- 12.63** Se puede decir que la fase líquida cristalina esméctica es mucho más ordenada que la nemática. ¿En qué sentido es verdad esto?
- 12.64** Una de las sustancias líquido-cristalinas más efectivas empleadas en los LCDs es la siguiente molécula.



Mediante la comparación de esta estructura con la fórmula estructural y los modelos que aparecen en la figura 12.39, describa las características que promueven su comportamiento como líquido cristalino.

- 12.65** Describa la diferencia entre la fase de cristal líquido colestérica de la fase nemática.

Nanomateriales

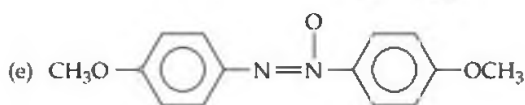
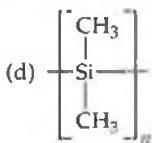
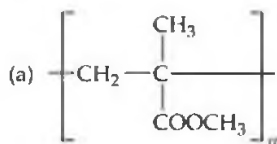
- 12.67** Explique por qué las “bandas” podrían no ser una descripción más precisa de los enlaces en un sólido cuando éste tiene dimensiones nanoescalares.
- 12.68** El CdS tiene un espacio de banda de 2.4 eV. Si los cristales grandes de CdS se iluminan con luz ultravioleta emiten luz con igual energía de espacio de energía. (a) ¿De qué color es la luz emitida? (b) ¿Serán capaces de emitir luz azul los puntos cuánticos de CdS de tamaño apropiado? (c) ¿Y qué pasa con la luz roja?
- 12.69** Verdadero o falso:
- El espacio de banda de un semiconductor disminuye a medida que el tamaño de la partícula disminuye, en el intervalo de 1-10 nm.
 - La luz que emite un semiconductor, derivada de una estimulación exterior, es cada vez más grande en longitud de onda mientras el tamaño de la partícula del semiconductor disminuye.

- 12.66** Con frecuencia sucede que una sustancia que contiene una fase líquido-cristalina esméctica justo sobre el punto de fusión pasa a una fase líquido-cristalina nemática a una temperatura más alta. Explique este tipo de comportamiento en términos de los conceptos del capítulo 11 que relacionan a la energía molecular con la temperatura.

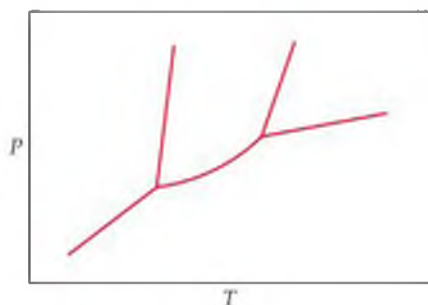
- 12.70** Verdadero o falso:
Si usted quiere que un semiconductor emita una luz azul, podría utilizar un material que tiene un espacio de banda que corresponde con la energía de un fotón azul o podría utilizar un material que tiene un espacio de banda más pequeño, pero forme una nanopartícula de tamaño apropiado a partir de ella.
- 12.71** El oro es una estructura cúbica centrada en las caras que tiene una longitud de arista de la celda unitaria de 4.08 Å (Figura 11.34). ¿Cuántos átomos de oro existen en una esfera que tiene un diámetro de 20 nm? Recuerde que el volumen de la esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$.
- 12.72** El telururo de cadmio, CdTe, toma la estructura de la zincblenda (Sección 11.8) la cual tiene una longitud de arista de la celda unitaria de 6.49 Å. Existen cuatro átomos de cadmio y cuatro átomos de telurio por celda unitaria. ¿Cuántos átomos de cada tipo existen en un cristal cúbico con una longitud de arista de 5 nm?

EJERCICIOS ADICIONALES

- 12.73** Una diferencia importante en el comportamiento de los semiconductores y los metales es que los semiconductores incrementan su conductividad al calentarlos (hasta cierto punto), pero la conductividad de un metal disminuye al calentarlo. Sugiera una explicación.
- 12.74** ¿Qué propiedades de una molécula de líquido cristalino nemático tienden a hacer que se reoriente cuando se coloca en un campo eléctrico que es perpendicular a la dirección de orientación de las moléculas?
- 12.75** El Teflón® es un polímero formado por la polimerización de $F_2=CF_2$. Represente la estructura de una sección de este polímero. ¿Qué tipo de reacción de polimerización se requiere para formarla?
- 12.76** Clasifique cada uno de los siguientes como cerámico, polímero o cristal líquido.



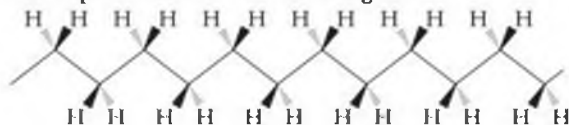
- 12.77** Por lo general los materiales cerámicos son quebradizos, sujetos a fallas por ruptura y estables a altas temperaturas. Por el contrario, por lo general los plásticos son deformables bajo tensión y tienen estabilidad térmica limitada. Discuta estas diferencias en términos de las estructuras y enlaces en los dos tipos de materiales.
- 12.78** Un reloj con una pantalla de cristal líquido (LCD) no funciona de manera apropiada al exponerse a bajas temperaturas durante un viaje a la antártica. Explique el posible motivo por el cual el LCD no funciona bien a bajas temperaturas.
- 12.79** El intervalo de temperatura en el que un líquido posee un comportamiento de cristal líquido es más bien estrecho (puede ver ejemplos en la figura 12.39). ¿Por qué?
- 12.80** Suponga que un material líquido cristalino como el benzoato de colesterilo se calienta por arriba de su intervalo de líquido cristalino y luego se enfría. Durante el enfriamiento, de manera inesperada la muestra permanece transparente hasta que alcanza una temperatura justo por debajo de su punto de fusión, ¿en qué momento se solidifica?, ¿qué explicación puede dar para este comportamiento?
- 12.81** Los enlaces por puente de hidrógeno entre las cadenas poliamídicas desempeñan una función importante en la determinación de las propiedades de un nylon como el nylon 6,6 (Tabla 12.5). Represente las fórmulas estructurales para las dos cadenas adyacentes de nylon 6,6 y muestre en dónde ocurren las interacciones de los enlaces por puente de hidrógeno entre las dos.
- [12.82]** Una sustancia líquida cristalina en particular tiene el diagrama de fases que aparece en la figura. Por analogía con el diagrama de fases para una sustancia no líquida-cristalina (Sección 11.6), identifique la fase presente en cada área.



EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

[12.84] Mediante el empleo de los valores de entalpía de enlace que aparecen en la tabla 8.4, estime el cambio de entalpía molar que ocurre durante (a) la polimerización del etileno, (b) la formación de nylon 6,6, (c) la formación de polietilentereftalato (PET).

[12.85] Aunque el polietileno se puede dar vuelta de manera aleatoria, como aparece en la figura 12.24, la forma más estable es una forma lineal con el esqueleto de carbono orientado como aparece a continuación en la figura:



Las cuñas sólidas en la figura indican enlaces con el carbono que salen del plano de la página; las cuñas punteadas indican enlaces que se encuentran detrás del plano de la página.

(a) ¿Cuál es la hibridación de los orbitales en cada átomo de carbono? ¿Qué ángulos espera entre los enlaces?

(b) Ahora imagine que el polímero es polipropileno en lugar de polietileno. Represente las estructuras para el polipropileno en las que (i) los grupos CH_3 se encuentran en el mismo lado del plano del papel (a esta forma se le llama polipropileno isotáctico); (ii) los grupos CH_3 se encuentran en lados alternados del plano (polipropileno sindiotáctico), o (iii) los grupos CH_3 están distribuidos de manera aleatoria en ambos lados (polipropileno atáctico). ¿Cuál de estas formas esperaría que tuviera la cristalinidad y punto de fusión más elevados, y cuál la más bajas? Explique en términos de interacciones moleculares y de formas moleculares.

(c) Las fibras de polipropileno se utilizan en la ropa atlética. Se dice que el producto es superior a la ropa de poliéster o algodón en la absorción de la humedad del cuerpo a través de la tela al exterior. Explique la diferencia entre el polipropileno y el poliéster o el algodón (el cual tiene muchos grupos $-\text{OH}$ a lo largo de una cadena molecular), en términos de las interacciones intermoleculares con el agua.

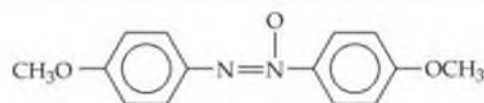
[12.86] En el superconductor cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ¿cuál es el estado promedio de oxidación del cobre, asumiendo que Y y Ba se encuentran en sus estados de oxidación esperados? El Itrio se puede reemplazar con un elemento de las tierras raras como el La, y el Ba se puede reemplazar con otros elementos similares sin modificar de manera fundamental las propiedades superconductoras del material. Sin embargo, el reemplazo general del cobre por cualquier otro elemento provoca una pérdida de superconductividad. ¿En qué as-

pecto es diferente la configuración electrónica del cobre a la de los otros dos elementos metálicos en este compuesto?

[12.87] Una muestra del óxido superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ contiene 14.99% de oxígeno en masa. (a) Asumiendo que todos los otros elementos están presentes en las relaciones representadas por la fórmula, ¿cuál es el valor de x en la fórmula? (b) ¿Cuál de los elementos metálicos en el compuesto tiene más probabilidad de tener cargas promedio no enteras? Explique su respuesta. (c) ¿Cuál de los iones metálicos en la sustancia tiene más probabilidad de tener los radios iónicos más grandes?, ¿cuáles tendrán los más pequeños?

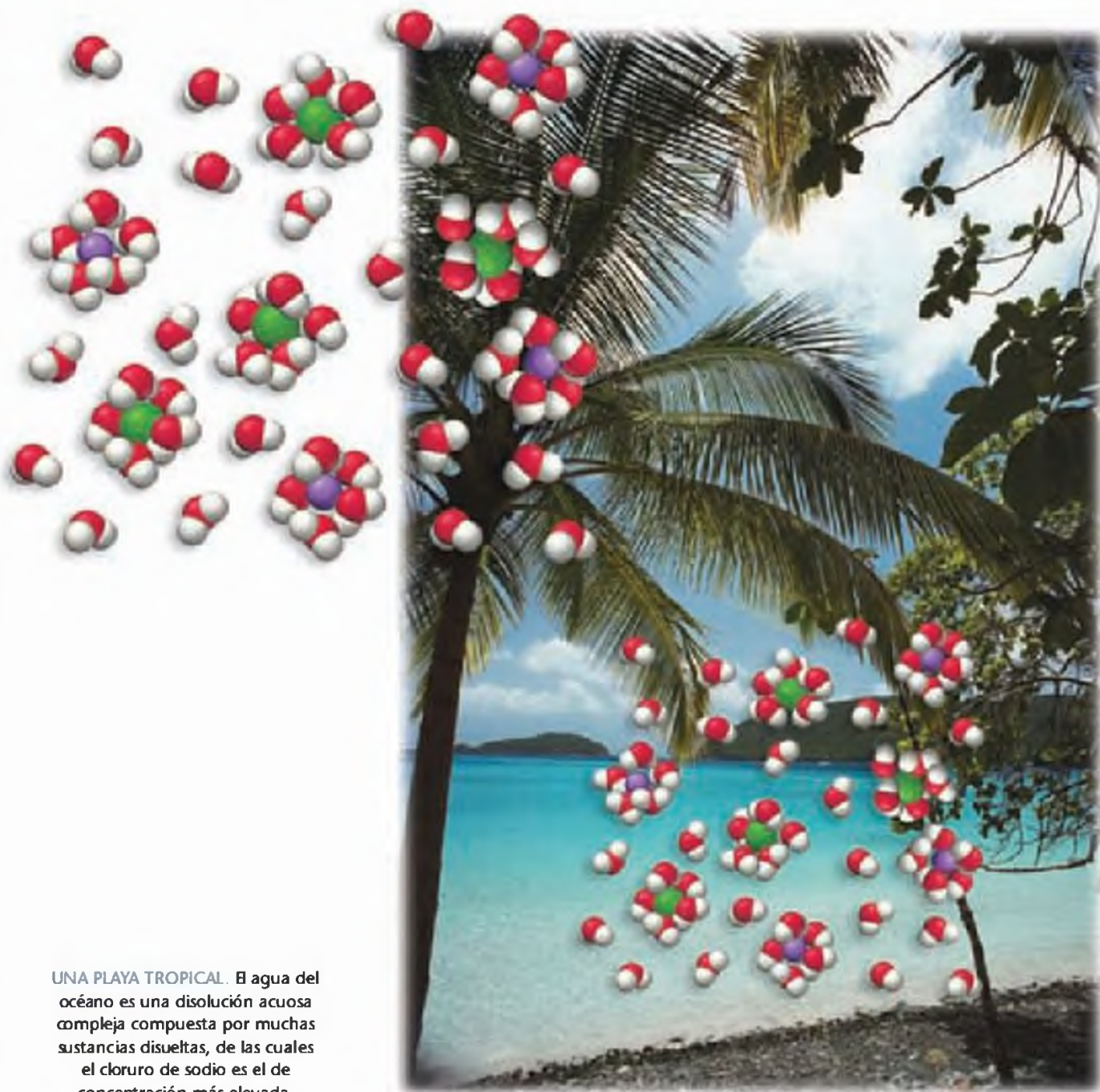
[12.88] (a) En el cloruro de polivinilo que aparece en la tabla 12.5, ¿cuáles enlaces tienen la entalpía de enlace promedio más baja? (b) En la conversión térmica del cloruro de polivinilo a diamante, a alta presión, ¿cuáles enlaces tienen mayor probabilidad de romperse primero al calentarse el material? (c) Utilice los valores de la entalpía de enlace promedio de la tabla 8.4, y estime el cambio de entalpía general para convertir PVC a diamante.

[12.89] Considere el *para*-azoxianisol, el cual es un cristal líquido nemático en el intervalo de temperatura de 21 a 47 °C:



(a) Escriba la estructura de Lewis para esta molécula, y muestre todos los pares solitarios de electrones así como los enlaces. (b) Describa los orbitales híbridos utilizados en cada uno de los dos nitrógenos. ¿Cuáles ángulos de enlace pudiera anticipar respecto al átomo de hidrógeno que está enlazado con el oxígeno? (c) Al reemplazar uno de los grupos $-\text{OCH}_3$ en el *para*-azoxianisol por un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ocasiona la caída del punto de fusión de la sustancia; el intervalo de cristal líquido cambia de 19 a 76 °C. Explique por qué esta sustitución produce los cambios observados en las propiedades. (d) ¿De qué manera esperaría que la densidad del *para*-azoxianisol cambie su punto de fusión a 117 °C? ¿Y si pasa del estado nemático al estado líquido isotrópico a 137 °C? Explique su respuesta.

[12.90] El silicio tiene una estructura de diamante (Figura 12.3) cuya longitud de arista de la celda unitaria es de 5.43 Å y ocho átomos por celda unitaria. (a) ¿Cuántos átomos de silicio hay en 1 cm^3 de material? (b) Suponga que dopa una muestra de silicio de 1 cm^3 con 1 ppm de fósforo que incrementará su conductividad por un factor de un millón. ¿Cuántos miligramos de fósforo se requieren?

PROPIEDADES
DE LAS DISOLUCIONES

UNA PLAYA TROPICAL. El agua del océano es una disolución acuosa compleja compuesta por muchas sustancias disueltas, de las cuales el cloruro de sodio es el de concentración más elevada.

13.1 El proceso de disolución

Comenzaremos considerando lo que ocurre a nivel molecular cuando una sustancia se disuelve y nos concentraremos sobre todo en la función que desempeñan las *fuerzas intermoleculares* durante el proceso. Dos aspectos importantes del proceso de disolución son los cambios de *energía* y los cambios en la forma en que las partículas se distribuyen en el espacio como resultado del proceso de disolución.

13.2 Disoluciones saturadas y solubilidad

Veremos que en las *disoluciones saturadas*, los solutos disueltos y los no disueltos están en *equilibrio*. La cantidad de soluto en una disolución saturada define su *solubilidad*, el grado en que un soluto en particular se disuelve en un disolvente dado.

13.3 Factores que afectan la solubilidad

Después consideraremos los factores principales que afectan la solubilidad. La naturaleza del soluto y del disolvente determina los tipos de fuerzas intermoleculares entre y en su interior, e influye mucho en la solubilidad. La temperatura también influye en la solubilidad: la mayoría de los sólidos son más solubles en agua a temperaturas elevadas, mientras que los gases son menos solubles en agua a temperaturas elevadas. Además, la solubilidad de los gases aumenta cuando la presión aumenta.

13.4 Formas de expresar la concentración

Veremos que muchas propiedades físicas de las disoluciones dependen de su concentración y explicaremos varias formas comunes para expresarla.

13.5 Propiedades coligativas

Observaremos que los solutos afectan las propiedades de las disoluciones. Las propiedades físicas de las disoluciones que sólo dependen de la concentración y no de la identidad del soluto se conocen como *propiedades coligativas*. Estas propiedades incluyen el grado en el que el soluto disminuye la presión de vapor, aumenta el punto de ebullición y disminuye el punto de congelación del disolvente. La presión osmótica de una disolución también es una propiedad coligativa.

13.6 Coloides

Terminaremos el capítulo estudiando a los *coloides*, mezclas en las que las partículas más grandes que las de tamaño molecular típico se dispersan en otro componente.

EN UN DÍA CÁLIDO EN LA PLAYA, es poco probable que pensemos en la química mientras disfrutamos del agua y la calidez del sol. Pero cuando respiramos el aire, nadamos en el agua y caminamos sobre la arena, experimentamos los tres estados de la materia. En los capítulos 10 y 11 estudiamos las propiedades

de los gases, líquidos y sólidos. La mayoría de los temas enfocados en las sustancias puras. Sin embargo, la materia con la que nos encontramos cada día, como el aire, el agua de mar y la arena, está formada por mezclas. En este capítulo analizaremos las mezclas, aunque nos limitaremos a las homogéneas. Como vimos en los capítulos anteriores, una mezcla homogénea se conoce como *disolución*.  (Secciones 1.2 y 4.1)

Cuando pensamos en disoluciones, por lo general pensamos primero en líquidos, como una disolución de sal en agua, por ejemplo el agua de mar que aparece en la fotografía que inicia este capítulo. La plata fina, la cual se utiliza en la joyería, también es una disolución; una distribución homogénea de aproximadamente 7% de cobre en plata. La plata fina es un ejemplo de una disolución sólida. En el mundo que nos rodea abundan ejemplos de disoluciones; algunas sólidas, algunas líquidas y otras gaseosas.

Por ejemplo, el aire que respiramos es una disolución de varios gases; el latón es una disolución sólida de zinc y cobre, y los fluidos que circulan por nuestro cuerpo son disoluciones que transportan una gran variedad de nutrientes esenciales, sales y otros materiales.

Cada una de las sustancias de una disolución se conoce como *componente* de la disolución. Como vimos en el capítulo 4, el *disolvente* es por lo general el componente presente en mayor cantidad. Otros componentes se conocen como *solutos*. Debido a que las disoluciones líquidas son las más comunes, en este capítulo nos enfocaremos en éstas. Nuestro objetivo principal es analizar las propiedades físicas de las disoluciones y compararlas con las propiedades de sus componentes. En particular nos centraremos en las *disoluciones acuosas*, las cuales contienen agua como el disolvente y un gas, líquido o sólido como soluto.

13.1 EL PROCESO DE DISOLUCIÓN

Una disolución se forma cuando una sustancia se dispersa de manera uniforme a través de otra. Como mencionamos en la introducción, las disoluciones pueden ser gaseosas, líquidas o sólidas. Cada una de estas posibilidades aparece en la tabla 13.1 ▼.

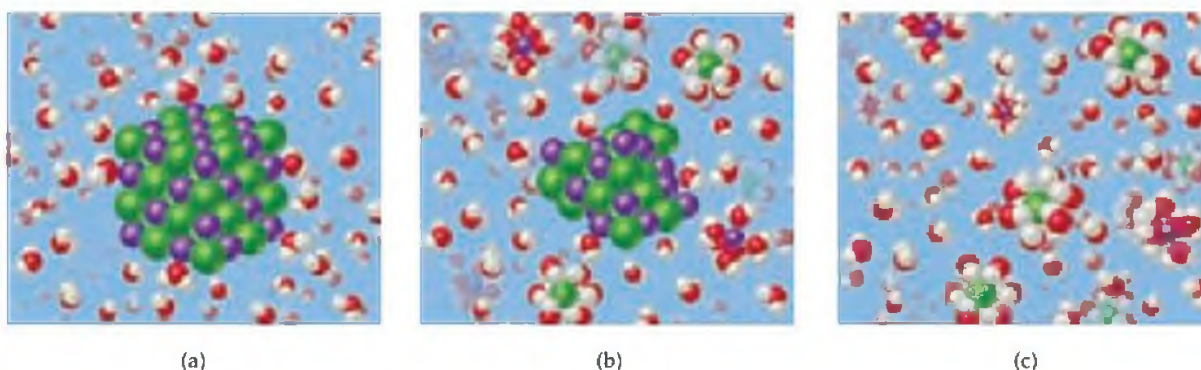
La capacidad de las sustancias para formar disoluciones depende de dos factores generales: (1) los tipos de interacciones intermoleculares involucradas en el proceso de disolución y (2) la tendencia natural de las sustancias a dispersarse en volúmenes más grandes cuando no tienen alguna restricción. Comenzamos nuestra explicación sobre el proceso de disolución analizando la función de las interacciones moleculares.

El efecto de las fuerzas intermoleculares

Cualquiera de los tipos de fuerzas intermoleculares que explicamos en el capítulo 11 puede presentarse entre las partículas del soluto y del disolvente en una disolución. Por ejemplo, las fuerzas ion-dipolo predominan en las disoluciones de sustancias iónicas en agua. Por otra parte, las fuerzas de dispersión predominan cuando una sustancia no polar, como el C_6H_{14} , se disuelve en otra no polar como el CCl_4 . De hecho, un factor principal que determina si se forma una disolución es la intensidad relativa de las fuerzas intermoleculares entre la cantidad de las partículas del soluto y el disolvente. Es decir, el grado en que una sustancia es capaz de disolverse en otra depende de las magnitudes relativas de las interacciones soluto-disolvente, soluto-soluto y disolvente-disolvente, involucradas en el proceso de disolución.

Las disoluciones se forman cuando las magnitudes de las fuerzas de atracción entre las partículas del soluto y del disolvente son comparables o mayores que las que existen entre las partículas del soluto mismo o entre las partículas del disolvente mismo. Por ejemplo, la sustancia iónica NaCl se disuelve con rapidez en agua porque las interacciones de atracción entre los iones y las moléculas polares de H_2O (interacciones soluto-disolvente) superan la atracción entre los iones en el sólido NaCl (interacciones soluto-soluto) y entre las moléculas de H_2O en el disolvente

TABLA 13.1 ■ Ejemplos de disoluciones			
Estado de la disolución	Estado del disolvente	Estado del soluto	Ejemplo
Gas	Gas	Gas	Aire
Líquido	Líquido	Gas	Oxígeno en agua
Líquido	Líquido	Líquido	Alcohol en agua
Líquido	Líquido	Sólido	Sal en agua
Sólido	Sólido	Gas	Hidrógeno en paladio
Sólido	Sólido	Líquido	Mercurio en plata
Sólido	Sólido	Sólido	Plata en oro



▲ **Figura 13.1** Disolución de un sólido iónico en agua. (a) Un cristal del sólido iónico es hidratado por moléculas de agua, con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua orientados hacia los cationes (púrpura) y los hidrógenos orientados hacia los aniones (verde). (b, c) Cuando el sólido se disuelve, los iones individuales son eliminados de la superficie sólida y se vuelven especies hidratadas en disolución completamente separadas.

(interacciones disolvente-disolvente). Analicemos con más detalle este proceso de disolución enfocándonos en las distintas fuerzas de atracción.

Cuando se agrega NaCl al agua (Figura 13.1 ▲), las moléculas de agua se orientan ellas mismas sobre la superficie de los cristales de NaCl. El extremo positivo del dipolo de agua se orienta hacia los iones Cl^- y el extremo negativo del dipolo de agua se orienta hacia los iones Na^+ . Las atracciones ion-dipolo entre los iones y las moléculas de agua son lo suficientemente intensas para separar a los iones de sus posiciones en el cristal.

Una vez separados del cristal, los iones Na^+ y Cl^- son rodeados por moléculas de agua, como muestran las figuras 13.1(b y c) y 13.2 ►. En la sección 4.1 aprendimos que las interacciones como éstas entre moléculas de soluto y moléculas de disolvente se conocen como **solvatación**. Cuando el disolvente es agua, las interacciones también se conocen como **hidratación**.

Además de las interacciones disolvente-soluto (las atracciones ion-dipolo entre las moléculas de H_2O y los iones Na^+ y Cl^-) y las interacciones soluto-soluto (entre los iones Na^+ y Cl^- en el sólido), debemos considerar una interacción más: la interacción disolvente-disolvente (en este caso, las atracciones de enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas de H_2O). Al formar la disolución, las moléculas de agua deben hacer espacio entre ellas para los iones Na^+ y Cl^- hidratados, lo que ocasiona que algunas moléculas de agua se separen.

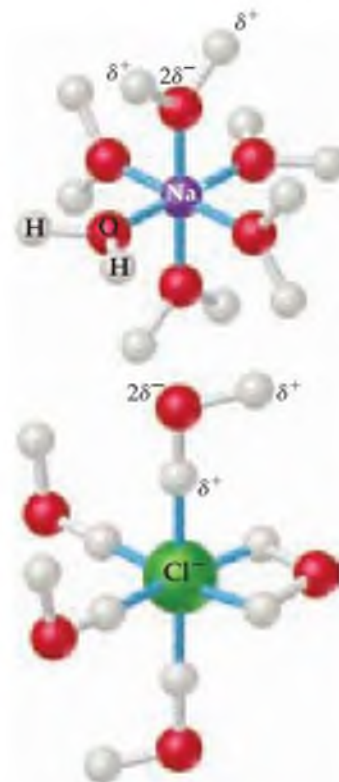
PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué el NaCl no se disuelve en disolventes no polares como el hexano, C_6H_{14} ?

Cambios de energía y formación de disoluciones

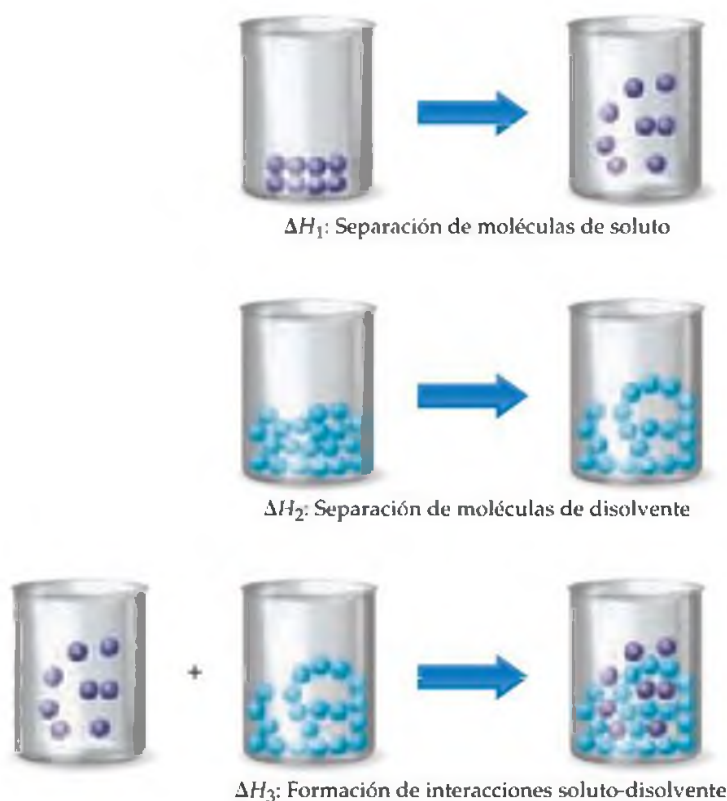
Podemos analizar la función que desempeñan las interacciones soluto-disolvente, soluto-soluto y disolvente-disolvente estudiando los cambios de energía asociados con cada una. Continuemos con el análisis del proceso de disolución del NaCl en agua como un ejemplo de cómo las consideraciones energéticas proporcionan un mayor entendimiento sobre el proceso de disolución.

Hemos visto que el cloruro de sodio se disuelve en agua debido a que las moléculas de agua ejercen una atracción suficientemente intensa sobre los iones Na^+ y Cl^- para superar las atracciones de estos dos iones entre sí en el cristal. Además, las moléculas de agua deben separarse para formar espacios en el disolvente que ocuparán los iones Na^+ y Cl^- . Así, podemos considerar que la energía general involucrada en la formación de disoluciones tiene tres componentes, dos asociados con la ruptura de las interacciones soluto-soluto y disolvente-disolvente



▲ **Figura 13.2** Iones Na^+ y Cl^- hidratados. Los extremos negativos de los dipolos del agua apuntan hacia el ion positivo y los extremos positivos apuntan hacia el ion negativo.

► **Figura 13.3 Contribuciones de entalpía a ΔH_{disoln} .** Los cambios de entalpía ΔH_1 y ΔH_2 representan procesos endotérmicos que requieren una entrada de energía, mientras que ΔH_3 representa un proceso exotérmico.



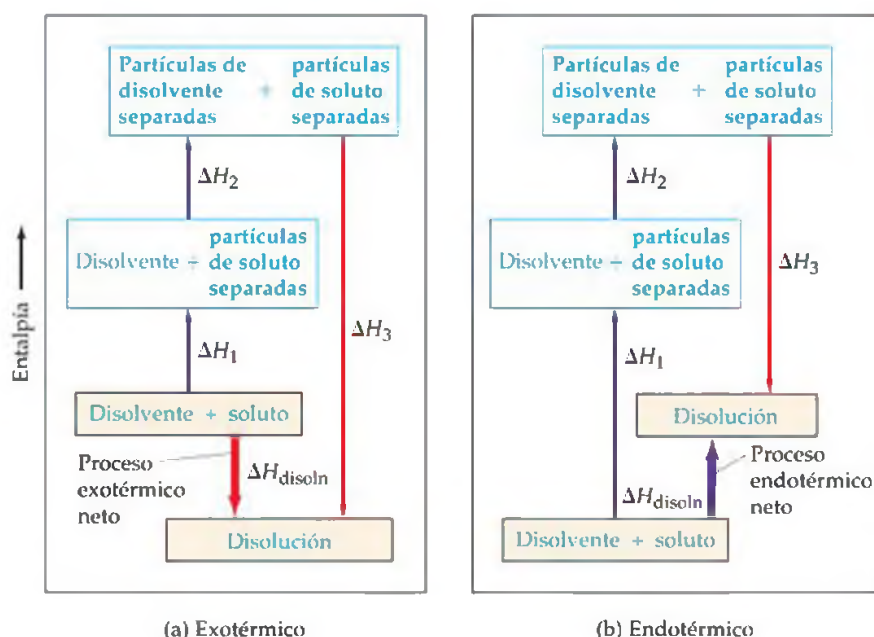
y otro asociado con la formación de interacciones soluto-disolvente, como muestra de manera esquemática la figura 13.3 ▲. El cambio de entalpía general de la formación de una disolución, ΔH_{disoln} , es la suma de tres términos asociados con estos tres procesos:

$$\Delta H_{\text{disoln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad [13.1]$$

Sin importar el soluto en particular considerado, la separación de las partículas del soluto requiere una entrada de energía para superar sus interacciones de atracción. Por lo tanto, el proceso es endotérmico ($\Delta H_1 > 0$). La separación de las moléculas del disolvente para dar cabida al soluto también requiere energía ($\Delta H_2 > 0$). El tercer componente, que surge de las interacciones de atracción entre el soluto y el disolvente, siempre es exotérmico ($\Delta H_3 < 0$).

Como se aprecia en la figura 13.4 ►, los tres términos de entalpía de la ecuación 13.1 pueden sumarse para dar un resultado negativo o positivo, según las magnitudes relativas de los términos. Entonces, la formación de una disolución puede ser exotérmica o endotérmica. Por ejemplo, cuando el sulfato de magnesio, MgSO_4 , se agrega al agua, la disolución resultante se calienta mucho: $\Delta H_{\text{disoln}} = -91.2 \text{ kJ/mol}$. En contraste, la disolución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) es endotérmica: $\Delta H_{\text{disoln}} = 26.4 \text{ kJ/mol}$. Estas sustancias en particular se han utilizado para fabricar compresas calientes y de hielo que se utilizan para tratar lesiones deportivas (Figura 13.5 ►). Las compresas consisten en una bolsa de agua y un producto químico seco, MgSO_4 , en el caso de las compresas calientes y NH_4NO_3 en el de las frías. Cuando se aprieta la compresa, se rompe el sello que separa al sólido del agua y se forma una disolución, la cual aumenta o disminuye la temperatura.

En el capítulo 5 aprendimos que el cambio de entalpía de un proceso puede darnos información sobre el grado en que ocurrirá un proceso. ∞ (Sección 5.4) Los procesos que son exotérmicos tienden a suceder en forma espontánea. No se formará una disolución si el ΔH_{disoln} es demasiado endotérmico. La interacción disol-



◀ **Figura 13.4** Cambios de entalpía que acompañan al proceso de disolución. Los tres procesos aparecen en la figura 13.3. El diagrama de la izquierda (a) ilustra un proceso exotérmico neto ($\Delta H_{\text{disoln}} < 0$); el de la derecha (b) muestra un proceso endotérmico neto ($\Delta H_{\text{disoln}} > 0$).

vente-soluto debe ser lo suficientemente fuerte para que ΔH_3 sea comparable en magnitud con $\Delta H_1 + \Delta H_2$. Este hecho explica por qué los solutos iónicos como el NaCl no se disuelven en líquidos no polares como la gasolina. Las moléculas de los hidrocarburos no polares de la gasolina experimentan sólo interacciones de atracción débiles con los iones y estas interacciones no compensan las energías que se requieren para separar los iones entre sí.

Mediante un razonamiento similar, un líquido polar como el agua no forma disoluciones con un líquido no polar como el octano (C_8H_{18}). Las moléculas de agua experimentan entre sí interacciones fuertes por puentes de hidrógeno. (Sección 11.2) Estas fuerzas de atracción deben superarse para que las moléculas de agua se dispersen a través del líquido no polar. La energía necesaria para separar las moléculas de H_2O no se recupera en forma de interacciones de atracción entre las moléculas de H_2O y de C_8H_{18} .

PIÉNSELO UN POCO

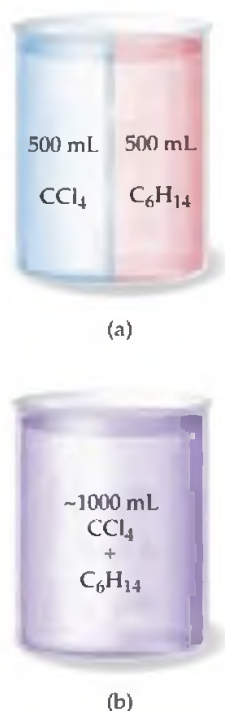
Indique si los siguientes procesos son exotérmicos o endotérmicos: (a) la formación de interacciones disolvente-soluto; (b) ruptura de interacciones disolvente-disolvente.

Formación de disoluciones, espontaneidad y entropía

Cuando el tetracloruro de carbono (CCl_4) y el hexano (C_6H_{14}) se mezclan, se disuelven uno en otro en todas las proporciones. Ambas sustancias son no polares y tienen puntos de ebullición similares (77°C en el caso del CCl_4 y 69°C en el del C_6H_{14}). Por lo tanto es razonable suponer que las magnitudes de las fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión de London) entre las moléculas de las dos sustancias y en su disolución son comparables. Cuando se mezclan las dos sustancias, la disolución ocurre de manera espontánea; es decir, ocurre sin una entrada extra de energía desde el exterior del sistema. Los procesos que ocurren de manera espontánea involucran dos factores distintos. El factor más evidente es la energía, la cual hemos utilizado para analizar la disolución del NaCl en agua. El otro factor es la distribución de cada componente en un volumen más grande; la tendencia natural de las sustancias a mezclarse y dispersarse en volúmenes más grandes.



▲ **Figura 13.5** Disolución endotérmica. Las compresas de hielo instantáneo de nitrato de amonio con frecuencia se utilizan para tratar lesiones deportivas. Para activar la compresa, ésta se manipula. La manipulación rompe el sello interior que separa al NH_4NO_3 sólido del agua. El calor de la disolución de NH_4NO_3 es positivo, por lo que la temperatura de la disolución disminuye.



▲ **Figura 13.6 Aumento de la aleatoriedad en un proceso de disolución.** Se forma una disolución homogénea de CCl_4 y C_6H_{14} cuando se elimina la barrera que separa a ambos líquidos. Cada molécula de CCl_4 de la disolución en (b) está más dispersa en el espacio que cuando estaba en el compartimiento de la izquierda en (a) y cada molécula de C_6H_{14} en (b) se encuentra más dispersa que cuando estaba en el compartimiento de la derecha en (a).

Vemos la influencia de la energía en todo lo que nos rodea. Si suelta un libro, caerá al suelo debido a la gravedad. En su altura inicial, el libro tiene una energía potencial más elevada que la que posee cuando se encuentra en el suelo. A menos que el libro sea detenido, caerá; y conforme lo hace, la energía potencial se convierte en energía cinética. Cuando el libro golpea el suelo, la energía cinética se convierte principalmente en energía calorífica, la cual se dispersa en el entorno. El libro ha perdido (liberado) energía hacia su entorno en este proceso. Este hecho nos lleva al primer principio básico en la identificación de los procesos espontáneos y la dirección en que ocurren: *los procesos en los que el contenido de energía del sistema disminuye tienden a ocurrir de manera espontánea*. Los procesos espontáneos tienden a ser exotérmicos. (Sección 5.4, “Estrategias en química: uso de la entalpía como una guía”). El cambio tiende a ocurrir en la dirección que deriva en menor energía o menor entalpía para el sistema.

Sin embargo, algunos procesos espontáneos no dan como resultado una disminución de energía para el sistema, e incluso algunos procesos endotérmicos ocurren espontáneamente. Por ejemplo, el NH_4NO_3 se disuelve con facilidad en agua, aun cuando el proceso de disolución es endotérmico. Los procesos como éste se caracterizan por un estado más disperso de uno o más de los componentes, lo que da como resultado un aumento general en la aleatoriedad del sistema. En este ejemplo el sólido densamente ordenado, NH_4NO_3 , está disperso en toda la disolución como iones separados NH_4^+ y NO_3^- . La mezcla de CCl_4 y C_6H_{14} es otro ejemplo sencillo.

Suponga que de repente elimináramos la barrera que separa 500 mL de CCl_4 de 500 mL de C_6H_{14} , como muestra la figura 13.6(a). Antes de eliminar la barrera, cada líquido ocupa un volumen de 500 mL. Todas las moléculas de CCl_4 se encuentran en los 500 mL del lado izquierdo de la barrera y todas las moléculas de C_6H_{14} se encuentran en los 500 mL de la derecha. Cuando se establece el equilibrio después de que se ha eliminado la barrera, los dos líquidos juntos ocupan un volumen de aproximadamente 1000 mL. La formación de una disolución homogénea ha aumentado el grado de dispersión, o de aleatoriedad, debido a que las moléculas de cada sustancia ahora están mezcladas y distribuidas en un volumen del doble que el que ocupaban de manera individual antes de la mezcla. El grado de aleatoriedad del sistema, algunas veces llamado desorden, está dado por una cantidad termodinámica llamada **entropía**. Este ejemplo ilustra nuestro segundo principio básico: *los procesos que ocurren a temperatura constante en los que la aleatoriedad o dispersión en el espacio (entropía) del sistema aumenta, tienden a ocurrir de manera espontánea*.

Cuando se juntan distintos tipos de moléculas, ocurre la mezcla (y por consiguiente una mayor dispersión) de forma espontánea a menos que las moléculas sean detenidas por fuerzas intermoleculares lo suficientemente intensas, o por barreras físicas. Entonces, los gases se mezclan y expanden de forma espontánea, a menos que sean detenidos por los recipientes que los contienen; en este caso las fuerzas intermoleculares son demasiado débiles para detener a las moléculas. Sin embargo, debido a los enlaces fuertes que mantienen unidos a los iones sodio y cloruro, el cloruro de sodio no se disuelve espontáneamente en gasolina.

En el capítulo 19 explicaremos de nuevo los procesos espontáneos y consideraremos con más detalle el equilibrio entre las tendencias hacia una entalpía baja y hacia una entropía elevada. Por el momento, debemos saber que el proceso de disolución involucra dos factores: un cambio en la entalpía y un cambio en la entropía. En la mayoría de los casos, *la formación de disoluciones se ve favorecida por el aumento en la entropía que acompaña a la mezcla*. Como consecuencia, se formará una disolución a menos que las interacciones soluto-soluto o disolvente-disolvente sean demasiado intensas en relación con las interacciones soluto-disolvente.

PIÉNSELO UN POCO

El cloruro de plata, AgCl , es prácticamente insoluble en agua. ¿Esperaría un cambio importante en la entropía del sistema cuando se agregan 10 g de AgCl a 500 mL de agua?



▲ **Figura 13.7** La reacción níquel-ácido *no* es una simple disolución. (a) Níquel metálico y ácido clorhídrico. (b) El níquel reacciona lentamente con ácido clorhídrico y forma $\text{NiCl}_2(ac)$ y $\text{H}_2(g)$. (c) Cuando la disolución de (b) se evapora a sequedad, se obtiene $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Como el residuo que queda después de la evaporación es químicamente distinto de los reactivos, sabemos que ocurre una reacción química en lugar de un simple proceso de disolución.

Formación de disoluciones y reacciones químicas

En todas nuestras explicaciones sobre las disoluciones, debemos tener cuidado de distinguir el proceso físico de la formación de disoluciones de las reacciones químicas que dan lugar a una disolución. Por ejemplo, el níquel metálico se disuelve en contacto con una disolución de ácido clorhídrico, debido a que ocurre la siguiente reacción química:



En este ejemplo, la forma química de la sustancia que se está disolviendo cambia de Ni a NiCl_2 . Si la disolución se evapora a sequedad, se recupera $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}(s)$, mas no Ni(s) (Figura 13.7 ►). Por otra parte, cuando se disuelve $\text{NaCl}(s)$ en agua, no ocurre reacción química alguna. Si la disolución se evapora a sequedad, se recupera NaCl . En este capítulo nos enfocaremos en las disoluciones a partir de las cuales se puede recuperar el soluto intacto de la disolución.

Un panorama detallado

HIDRATOS

Con frecuencia quedan iones hidratados en las sales cristalinas que se obtienen mediante la evaporación del agua de disoluciones acuosas. Ejemplos comunes incluyen $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [cloruro de hierro(III) hexahidratado] y $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [sulfato de cobre(II) pentahidratado]. El $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ consiste en iones $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y Cl^- ; el $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ consiste en iones $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ y $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$. Las moléculas de agua también pueden ocupar posiciones de la red cristalina que no están específicamente asociadas con un catión o con un anión. El $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (cloruro de bario dihidratado) es un ejemplo. Los compuestos como el $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, los cuales contienen una sal y agua combinadas en proporciones definidas, se conocen como *hidratos*. El agua asociada con ellos se conoce como *agua de hidratación*. La figura 13.8 ► muestra un ejemplo de un hidrato y la sustancia anhidra (libre de agua) correspondiente.

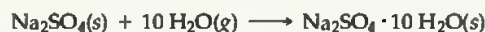
Ejercicios relacionados: 13.4, 13.107.



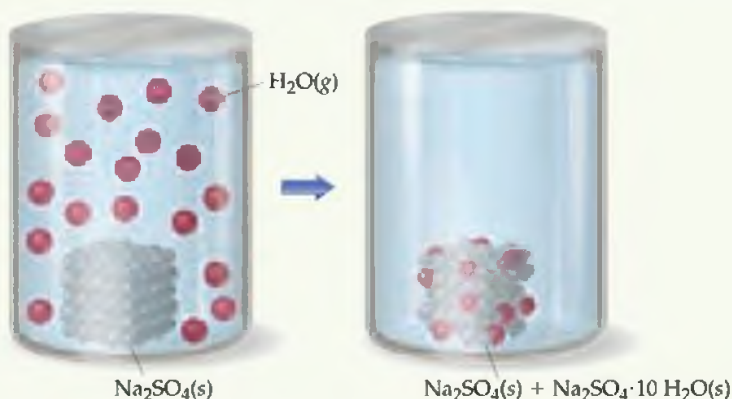
▲ **Figura 13.8** Hidratos y sales anhidras. Cloruro de cobalto(II) hidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y CoCl_2 anhidro (derecha).

EJERCICIO RESUELTO 13.1 | Valoración del cambio de entropía

En el proceso que se ilustra abajo, el vapor de agua reacciona con sulfato de sodio sólido en exceso para formar la sal hidratada. La reacción química es



Prácticamente se consume todo el vapor de agua del recipiente cerrado durante esta reacción. Si consideramos que nuestro sistema en un principio consiste en $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ y $10 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, (a) ¿el sistema se vuelve más o menos ordenado durante este proceso y (b) la entropía del sistema aumenta o disminuye?

**SOLUCIÓN**

Análisis: Se nos pide que determinemos si la reacción de vapor de agua con la sal sólida ocasiona que el sistema se vuelva más o menos disperso, o aleatorio y que determinemos si el proceso resulta en una entropía mayor o menor para el sistema.

Estrategia: Debemos analizar los estados inicial y final y definir si el proceso ha hecho que el sistema esté más o menos disperso. De acuerdo con nuestra respuesta a esa pregunta, podemos determinar si la entropía ha aumentado o disminuido.

Resolución: (a) Durante la formación del hidrato de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$, el vapor de agua pasa del estado de vapor, en el que está disperso a través de todo el volumen del recipiente, al estado sólido, en donde está confinado en la red de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Esto significa que el vapor de agua se vuelve menos disperso (más ordenado, o menos aleatorio). (b) Cuando un sistema se vuelve menos disperso, o más ordenado, su entropía disminuye.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿La entropía del sistema aumenta o disminuye cuando se abre la llave de paso para permitir la mezcla de los dos gases en este aparato?



Respuesta: La entropía aumenta debido a que cada uno de los gases al final se encuentra disperso en el doble del volumen que originalmente ocupaban.



▲ **Figura 13.9 Equilibrio dinámico en una solución saturada.** En una disolución en la que está presente un exceso de soluto iónico, los iones de la superficie del soluto pasan continuamente hacia la disolución como especies hidratadas, mientras que los iones hidratados de la disolución se depositan en las superficies del soluto. En el equilibrio en una disolución saturada, ocurren los dos procesos a la misma velocidad.

13.2 DISOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD

Cuando un soluto comienza a disolverse en un disolvente, aumenta la concentración de las partículas del soluto en la disolución, por lo que aumentan las posibilidades de que las partículas de soluto choquen con la superficie del sólido (Figura 13.9 ◀). Debido a tales colisiones, las partículas del soluto pueden volver a unirse al sólido. Este proceso, que es el opuesto al proceso de disolución, se conoce como **crystalización**. Por tanto, ocurren dos procesos opuestos en una disolución que entra en contacto con soluto no disuelto. Esta situación se representa mediante una ecuación química con dos medias flechas que apuntan en direcciones opuestas:





(a) Se agrega un cristal semilla de NaCH_3COO a la solución sobresaturada.

(b) El exceso de NaCH_3COO se cristaliza en la disolución.

(c) La disolución llega a la saturación.

▲ **Figura 13.10** El acetato de sodio forma con facilidad una disolución sobresaturada en agua.

Cuando las velocidades de estos procesos opuestos se vuelven iguales, ya no existe un aumento posterior neto en la cantidad de soluto en la disolución. Se establece un equilibrio dinámico parecido al que se establece entre la evaporación y la condensación que explicamos en la sección 11.5.

Una disolución que se encuentra en equilibrio con el soluto no disuelto está **saturada**. Si se agrega soluto adicional a una disolución saturada éste no se disolverá. La cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente se conoce como la **solubilidad** de dicho soluto. Es decir, *la solubilidad es la cantidad máxima de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica, dado que hay soluto en exceso presente*. Por ejemplo, la solubilidad del NaCl en agua a 0°C es de 35.7 g por 100 mL de agua. Ésta es la cantidad máxima de NaCl que puede disolverse en agua para dar una disolución estable, en equilibrio, a esa temperatura.

Si disolvemos menos soluto que el necesario para formar una disolución saturada, la disolución será **insaturada**. Así, una disolución que sólo contiene 10.0 g de NaCl por 100 mL de agua a 0°C está insaturada ya que tiene la capacidad de disolver más soluto.

En condiciones adecuadas, a veces es posible formar disoluciones que contengan una mayor cantidad de soluto que el necesario para formar una disolución saturada. Tales disoluciones están **sobresaturadas**. Por ejemplo, es posible disolver en agua una cantidad mucho mayor de acetato de sodio (NaCH_3COO) a temperaturas elevadas que a temperaturas bajas. Cuando una disolución saturada de acetato de sodio se prepara a una temperatura elevada y después se enfría lentamente, todo el soluto podría permanecer disuelto aun cuando la solubilidad disminuye conforme la temperatura disminuye. Debido a que el soluto en una disolución sobresaturada está presente en una concentración más elevada que la concentración de equilibrio, esta disolución es inestable. Las disoluciones sobresaturadas se generan casi por la misma razón que los líquidos sobreenfriados (Sección 11.4). Para que haya cristalización, las moléculas o iones del soluto deben acomodarse de manera adecuada para formar cristales. La adición de un pequeño cristal del soluto (un cristal semilla) proporciona una plantilla para la cristalización del soluto en exceso, lo que da lugar a una disolución saturada en contacto con sólido en exceso (Figura 13.10 ▲).

PIÉNSELO UN POCO

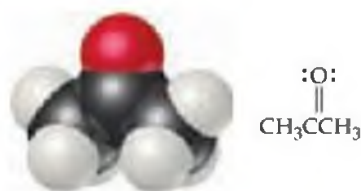
¿Una disolución sobresaturada de acetato de sodio es una disolución en equilibrio estable?

13.3 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

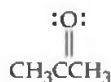
El grado en el que una sustancia se disuelve en otra depende de la naturaleza tanto del soluto como del disolvente. ∞ (Sección 13.1) También depende de la temperatura y, al menos en el caso de los gases, de la presión. Consideremos estos factores con más detalle.

TABLA 13.2 ■ Solubilidades de gases en agua a 20 °C, con una presión del gas de 1 atm

Gas	Solubilidad (M)
N ₂	0.69×10^{-3}
CO	1.04×10^{-3}
O ₂	1.38×10^{-3}
Ar	1.50×10^{-3}
Kr	2.79×10^{-3}



Acetona



El hexano es insoluble en agua.
La capa superior es el hexano ya que es menos denso que el agua.

Interacciones soluto-disolvente

Un factor determinante de la solubilidad es la tendencia natural de las sustancias a mezclarse (la tendencia de los sistemas a moverse hacia un estado más disperso, o aleatorio). ∞ (Sección 13.2) Sin embargo, si éste fuera el único factor involucrado, esperaríamos que todas las sustancias fueran completamente solubles entre sí. Es evidente que éste no es el caso. Entonces, ¿qué otros factores están involucrados? Como vimos en la sección 13.1, las fuerzas relativas de atracción entre las moléculas del soluto y del disolvente también desempeñan funciones muy importantes en el proceso de disolución.

Aunque la tendencia hacia la dispersión y las diversas interacciones entre las partículas de soluto y de disolvente están involucradas en la determinación de las solubilidades, podemos comprender mejor el proceso si nos enfocamos en la interacción entre el soluto y el disolvente. Por ejemplo, los datos que presenta la tabla 13.2 ◀ muestran que las solubilidades de varios gases sencillos en agua aumentan conforme aumenta la masa molecular o la polaridad. Las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y del disolvente son principalmente del tipo de dispersión de London, las cuales aumentan cuando se incrementan el tamaño y la masa de las moléculas de gas. ∞ (Sección 11.2) Así, los datos indican que las solubilidades de los gases en agua aumentan conforme crece la atracción entre el soluto (gas) y el disolvente (agua). En general, cuando otros factores son comparables, *cuanto más intensas sean las atracciones entre las moléculas del soluto y del disolvente, mayor será la solubilidad.*

Debido a las atracciones favorables dipolo-dipolo entre las moléculas del solvente y del soluto, *los líquidos polares tienden a disolverse con facilidad en los disolventes polares.* El agua es polar y también tiene la capacidad de formar enlaces por puente de hidrógeno. ∞ (Sección 11.2) Así, las moléculas polares, en especial aquellas que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con moléculas de agua, tienden a ser solubles en agua. Por ejemplo, la acetona, una molécula polar con la fórmula estructural que aparece en el margen, se mezcla en todas las proporciones con el agua. La acetona tiene un enlace fuertemente polar C=O y pares de electrones no enlazantes en el átomo de O que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua.

Los pares de líquidos como la acetona y el agua que se mezclan en todas las proporciones son **miscibles**, mientras que aquellos que no se disuelven entre sí son **inmiscibles**. La gasolina, la cual es una mezcla de hidrocarburos, es inmisible en agua. Los hidrocarburos son sustancias no polares debido a varios factores: los enlaces C—C son no polares, los enlaces C—H casi no son polares y las formas de las moléculas son lo suficientemente simétricas para cancelar gran parte de los débiles dipolos de enlace C—H. La atracción entre las moléculas polares de agua y las moléculas no polares de los hidrocarburos no es lo suficientemente fuerte para permitir la formación de una disolución. *Los líquidos no polares tienden a ser insolubles en líquidos polares.* Como resultado, el hexano (C₆H₁₄) no se disuelve en agua, como muestra la fotografía que aparece al margen.

La serie de compuestos de la tabla 13.3 ▼ muestra que los líquidos polares tienden a disolverse en otros líquidos polares y los líquidos no polares en otros líquidos no polares. Estos compuestos orgánicos contienen el grupo OH unido al átomo de C. Los compuestos orgánicos con esta característica molecular se conocen como **alcoholes**. El enlace O—H es polar y puede formar enlaces por puente de hidrógeno. Por ejemplo, las moléculas CH₃CH₂OH pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con moléculas de agua y también entre sí (Figura 13.11 ▶). Como resultado, las fuerzas soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente no son muy dis-

TABLA 13.3 ■ Solubilidades de algunos alcoholes en agua y en hexano*

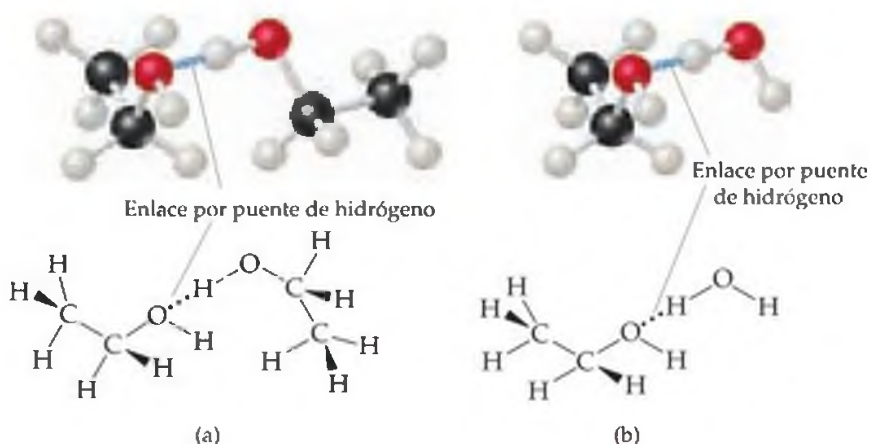
Alcohol	Solubilidad en H ₂ O	Solubilidad en C ₆ H ₁₄
CH ₃ OH (metanol)	∞	0.12
CH ₃ CH ₂ OH (etanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (propanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (butanol)	0.11	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (pentanol)	0.030	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (hexanol)	0.0058	∞

*Expresada en mol de alcohol/100 g de disolvente a 20 °C. El símbolo de infinito (∞) indica que el alcohol es completamente miscible con el disolvente.

tintas dentro de una mezcla de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y H_2O . Cuando las moléculas se mezclan, no hay cambios importantes en su ambiente. Por lo tanto, el aumento en la dispersión (entropía) de los dos componentes en un mayor volumen combinado, conforme se mezclan, desempeña una función importante en la formación de la disolución. Por lo tanto, el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) es completamente miscible en agua.

El número de átomos de carbono en un alcohol afecta su solubilidad en agua. Conforme aumenta la longitud de la cadena de carbonos, el grupo polar OH se vuelve una parte cada vez más pequeña de la molécula y ésta se comporta más como un hidrocarburo. La solubilidad del alcohol en agua disminuye de igual forma. Por otra parte, la solubilidad del alcohol en un disolvente no polar como el hexano (C_6H_{14}) aumenta conforme se incrementa la longitud de la cadena del hidrocarburo.

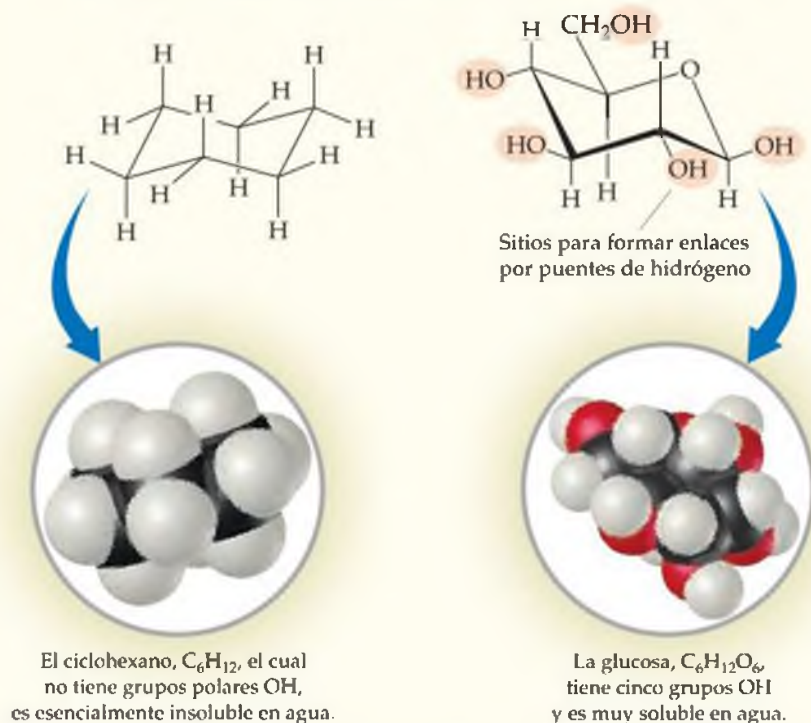
Una forma de potenciar la solubilidad de una sustancia en agua es aumentar el número de grupos polares que contiene. Por ejemplo, al aumentar el número de grupos OH a lo largo de la cadena de carbonos de un soluto se incrementa la cantidad de enlaces por puente de hidrógeno entre ese soluto y el agua y, por lo tanto, aumenta la solubilidad. La glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) tiene cinco grupos OH en una estructura de seis carbonos, lo que hace que la molécula sea muy soluble en agua (83 g se disuelven en 100 mL de agua a 17.5 °C). La molécula de la glucosa aparece en la figura 13.12 ▼.



▲ **Figura 13.11 Interacciones de enlaces por puente de hidrógeno.**
(a) Entre dos moléculas de etanol y
(b) entre una molécula de etanol y una molécula de agua.

ENLACES POR PUENTE DE HIDRÓGENO Y SOLUBILIDAD ACUOSA

La presencia de grupos OH capaces de formar enlaces por puentes de hidrógeno con el agua potencia la solubilidad acuosa de las moléculas orgánicas.



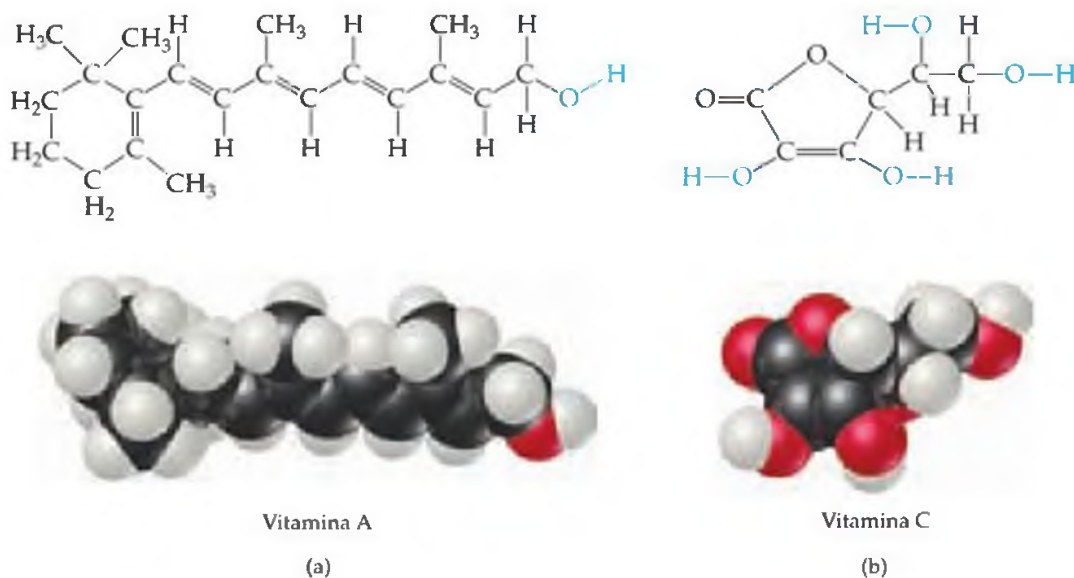
▲ **Figura 13.12 Estructura y solubilidad.**

Las vitaminas tienen estructuras químicas únicas que afectan su solubilidad en diferentes partes del cuerpo humano. Por ejemplo, las vitaminas B y C son solubles en agua, mientras que las vitaminas A, D, E y K son solubles en disolventes no polares y en el tejido graso del cuerpo (que es no polar). Debido a su solubilidad en agua, las vitaminas B y C no se almacenan de manera considerable en el cuerpo, por lo que los alimentos que contienen estas vitaminas deben incluirse en la dieta diaria. En contraste, las vitaminas solubles en grasas se almacenan en cantidades suficientes para evitar que se presenten enfermedades por deficiencia de vitaminas, incluso si una persona ha estado con una dieta deficiente en vitaminas durante un largo periodo.

Los distintos patrones de solubilidad de las vitaminas solubles en agua y las solubles en grasas pueden explicarse en térmi-

nos de las estructuras de las moléculas. Las estructuras químicas de la vitamina A (retinol) y de la vitamina C (ácido ascórbico) aparecen en la figura 13.13 ▼. Observe que la molécula de la vitamina A es un alcohol con una cadena de carbonos muy larga. Debido a que el grupo OH es una parte muy pequeña de la molécula, ésta se parece a los alcoholes de cadena larga que aparecen en la tabla 13.3. Esta vitamina es prácticamente no polar. En contraste, la molécula de la vitamina C es más pequeña y tiene más grupos OH que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua. Es hasta cierto punto como la glucosa, la cual explicamos antes. Es una sustancia más polar.

Ejercicios relacionados: 13.7, 13.44.



▲ **Figura 13.13 Vitaminas A y C.** (a) Estructura molecular de la vitamina A, una vitamina soluble en grasas. La molécula está formada principalmente por enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno, por lo que es prácticamente no polar. (b) Estructura molecular de la vitamina C, una vitamina soluble en agua. Observe los grupos OH y los demás átomos de oxígeno de la molécula, los cuales pueden interactuar con las moléculas de agua por medio de enlaces por puente de hidrógeno.

Al analizar diferentes combinaciones de disolventes y solutos como los que consideramos en los párrafos anteriores, llegamos a una importante generalización: *las sustancias con fuerzas de atracción intermoleculares similares tienden a ser solubles entre sí*. Esta generalización con frecuencia se abrevia como “*sustancias similares disuelven sustancias similares*”. Es más probable que las sustancias no polares sean solubles en disolventes no polares; es más probable que los solutos iónicos y polares sean solubles en disolventes polares. Los sólidos de red como el diamante y el cuarzo no son solubles en disolventes polares ni en disolventes no polares, debido a sus fuerzas de enlace intensas dentro del sólido.

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que los hidrógenos de los grupos OH en la glucosa (Figura 13.12) fueran reemplazados por grupos metilo, CH₃. ¿Esperaría que la solubilidad en agua de la molécula resultante fuera mayor, menor o aproximadamente igual que la solubilidad de la glucosa?

EJERCICIO RESUELTO 13.2 | Predecir patrones de solubilidad

Prediga si es más probable que cada una de las siguientes sustancias se disuelvan en el disolvente no polar tetracloruro de carbono (CCl_4) o en agua: C_7H_{16} , Na_2SO_4 , HCl y I_2 .

SOLUCIÓN

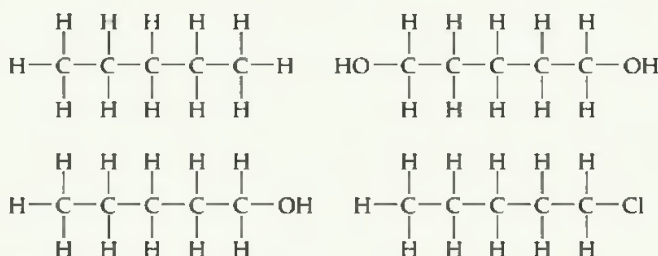
Análisis: Nos proporcionan dos disolventes, uno que es no polar (CCl_4) y el otro que es polar (H_2O) y se nos pide determinar cuál será el mejor disolvente para cada uno de los solutos mencionados.

Estrategia: Al analizar las fórmulas de los solutos, podemos predecir si son iónicos o moleculares. En el caso de los moleculares, podemos predecir si son polares o no polares. Después aplicamos el concepto de que el disolvente no polar será el mejor para los solutos no polares, mientras que el disolvente polar será el mejor para los solutos iónicos y polares.

Resolución: El C_7H_{16} es un hidrocarburo, por lo que es molecular y no polar. El Na_2SO_4 , un compuesto que contiene un metal y no metales, es iónico. El HCl , una molécula diatómica que contiene dos no metales que difieren en electronegatividad, es polar. El I_2 , una molécula diatómica con átomos de electronegatividad igual, es no polar. Por lo tanto predeciríamos que el C_7H_{16} y el I_2 (los solutos no polares) son más solubles en el CCl_4 no polar que en el H_2O , mientras que el agua sería el mejor disolvente para el Na_2SO_4 y el HCl (los solutos iónico y covalente polar).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

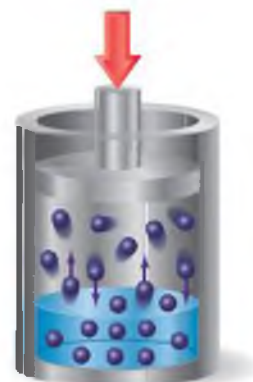
Clasifique las siguientes sustancias en orden de solubilidad creciente en agua:



Respuesta: $\text{C}_5\text{H}_{12} < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} < \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ (en orden de polaridad y capacidad de generar enlaces por puente de hidrógeno crecientes).

Efectos de la presión

Las solubilidades de los sólidos y líquidos no se ven tan afectadas por la presión, mientras que la solubilidad de un gas en cualquier disolvente se ve incrementada conforme aumenta la presión sobre el disolvente. Podemos comprender el efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas si consideramos el equilibrio dinámico que ilustra la figura 13.14. Suponga que tenemos una sustancia gaseosa distribuida entre las fases gaseosa y de disolución. Cuando se establece el equilibrio, la velocidad a la que las moléculas del gas entran a la disolución es igual a la velocidad a la que las moléculas de soluto escapan de la disolución para entrar a la fase gaseosa. Las flechas pequeñas de la figura 13.14(a) representan las velocidades de estos procesos opuestos. Ahora suponga que ejercemos una presión adicional sobre el pistón y comprimimos el gas que se encuentra sobre la disolución, como muestra la figura 13.14(b). Si reducimos el volumen a la mitad de su valor original, la presión del gas se incrementaría aproximadamente al doble de su valor original. La velocidad a la que las moléculas del gas chocan con la superficie para entrar a la fase de disolución por lo tanto aumentaría. Como resultado, la solubilidad del gas en la disolución aumentaría hasta que el equilibrio se restableciera de nuevo; es decir, la solubilidad aumenta hasta que la velocidad a la que las moléculas del gas entran a la disolución es igual a la velocidad a la que las moléculas de soluto escapan de la disolución. Por lo tanto, la solubilidad del gas aumenta en proporción directa a su presión parcial sobre la disolución.



(a)



(b)

▲ Figura 13.14 Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas. Cuando la presión aumenta, como en (b), la velocidad a la que las moléculas del gas entran en la disolución aumenta. La concentración de las moléculas del soluto en equilibrio aumenta en proporción a la presión.



▲ **Figura 13.15** La solubilidad disminuye conforme baja la presión. Burbujas de CO_2 salen de la disolución cuando se abre el recipiente de la bebida carbonatada, debido a que se reduce la presión parcial del CO_2 sobre la disolución.

La relación entre la presión y la solubilidad de un gas se expresa mediante una ecuación sencilla, conocida como la **ley de Henry**:

$$S_g = kP_g \quad [13.4]$$

En este caso, S_g es la solubilidad del gas en la fase de disolución (en general expresada como molaridad), P_g es la presión parcial del gas sobre la disolución y k es una constante de proporcionalidad conocida como la *constante de la ley de Henry*. Esta constante es diferente para cada par de soluto-disolvente. También varía con la temperatura. Como un ejemplo, la solubilidad del N_2 gaseoso en agua a 25°C y a 0.78 atm de presión es $5.3 \times 10^{-4}\text{ M}$. Por lo tanto, la constante de la ley de Henry para el N_2 en agua está dada por $(5.3 \times 10^{-4}\text{ mol/L})/0.78\text{ atm} = 6.8 \times 10^{-4}\text{ mol/L-atm}$. Si la presión parcial del N_2 se duplica, la ley de Henry predice que la solubilidad en agua a 25°C también se duplicaría a $1.36 \times 10^{-3}\text{ M}$.

Las embotelladoras utilizan el efecto de la presión sobre la solubilidad al producir bebidas carbonatadas como la cerveza y muchas bebidas gaseosas. Estos productos se embotellan bajo una presión de dióxido de carbono mayor que 1 atm . Cuando las botellas se abren al aire, disminuye la presión parcial del CO_2 sobre la disolución. Así, la solubilidad del CO_2 disminuye y el $\text{CO}_2(\text{g})$ escapa de la disolución en forma de burbujas (Figura 13.15 ◀).

■ EJERCICIO RESUELTO 13.3 | Un cálculo con la ley de Henry

Calcule la concentración de CO_2 en una bebida gaseosa que está embotellada con una presión parcial de CO_2 de 4.0 atm sobre el líquido a 25°C . La constante de la ley de Henry para el CO_2 en agua a esta temperatura es de $3.1 \times 10^{-2}\text{ mol/L-atm}$.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan la presión parcial del CO_2 , P_{CO_2} , y la constante de la ley de Henry y se nos pide calcular la concentración de CO_2 en la disolución.

Estrategia: Con la información que tenemos, utilizamos la ley de Henry, ecuación 13.4, para calcular la solubilidad. S_{CO_2} .

La química y la vida

GASES DE LA SANGRE Y BUCEO EN AGUAS PROFUNDAS

Como la solubilidad de los gases aumenta cuando se incrementa la presión, los buzos que respiran aire comprimido (Figura 13.16 ▶) deben estar conscientes de la solubilidad de los gases en su sangre. Aunque los gases no son muy solubles en el nivel del mar, sus solubilidades pueden volverse notables en niveles profundos, en donde sus presiones parciales son mayores. Entonces, los buzos de aguas profundas deben ascender lentamente para evitar que los gases disueltos se liberen con rapidez de la sangre y otros fluidos del cuerpo. Estas burbujas afectan los impulsos nerviosos y dan lugar a una afección conocida como enfermedad por descompresión, o “enfermedad del buzo”, la cual es dolorosa y potencialmente fatal. El nitrógeno es el problema principal ya que tiene la presión parcial más alta en el aire y puede ser eliminado sólo a través del sistema respiratorio. En contraste, el oxígeno es consumido en el metabolismo.

Los buzos de aguas profundas algunas veces sustituyen el nitrógeno por helio en el aire que respiran ya que el helio tiene una solubilidad mucho menor en los fluidos biológicos que el N_2 . Por ejemplo, los buzos que trabajan a una profundidad de 100 ft experimentan una presión aproximada de 4 atm . A esta presión, una mezcla de 95% de helio y 5% de oxígeno dará una presión parcial de oxígeno de alrededor de 0.2 atm , la cual es la presión parcial del oxígeno en el aire normal a 1 atm . Si la presión parcial del oxígeno se vuelve demasiado grande, la necesidad de respirar se reduce, el CO_2 no es eliminado del cuerpo y se presenta el envene-

namiento por CO_2 . En concentraciones excesivas en el cuerpo, el dióxido de carbono actúa como una neurotoxina que interfiere con la conducción y transmisión nerviosa.

Ejercicios relacionados: 13.55, 13.56, 13.105.



▲ **Figura 13.16** La solubilidad aumenta conforme se incrementa la presión. Este buzo utiliza gases comprimidos por lo que debe estar consciente de la solubilidad de los gases en su sangre.

Resolución: $S_{\text{CO}_2} = kP_{\text{CO}_2} = (3.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L-atm})(4.0 \text{ atm}) = 0.12 \text{ mol/L} = 0.12 \text{ M}$

Comprobación: Las unidades son correctas para la solubilidad y la respuesta tiene dos cifras significativas, lo que es consistente tanto con la presión parcial del CO_2 como con el valor de la constante de Henry.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración de CO_2 en una bebida gaseosa después de que se abre la botella y se equilibra a 25°C , bajo una presión parcial del CO_2 de $3.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$.

Respuesta: $9.3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Efectos de la temperatura

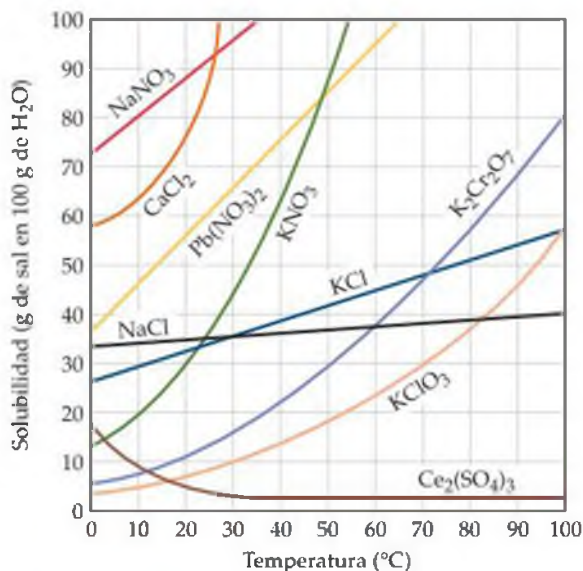
La solubilidad de la mayoría de los solutos sólidos en agua aumenta conforme se incrementa la temperatura de la disolución. La figura 13.17 ▼ muestra este efecto para diversas sustancias iónicas en agua. Sin embargo, hay excepciones a esta regla, como vemos en el caso del $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, cuya pendiente de la curva de solubilidad se inclina hacia abajo cuando la temperatura aumenta.

En contraste con los solutos sólidos, la solubilidad de los gases en agua disminuye cuando la temperatura aumenta (Figura 13.18 ▼). Si se calienta un vaso con agua del grifo, se observan burbujas de aire en el interior del vaso. De forma similar, las bebidas carbonatadas pierden el gas conforme se calientan. Cuando la temperatura de la disolución aumenta, la solubilidad del CO_2 disminuye y el $\text{CO}_2(\text{g})$ escapa de la disolución.

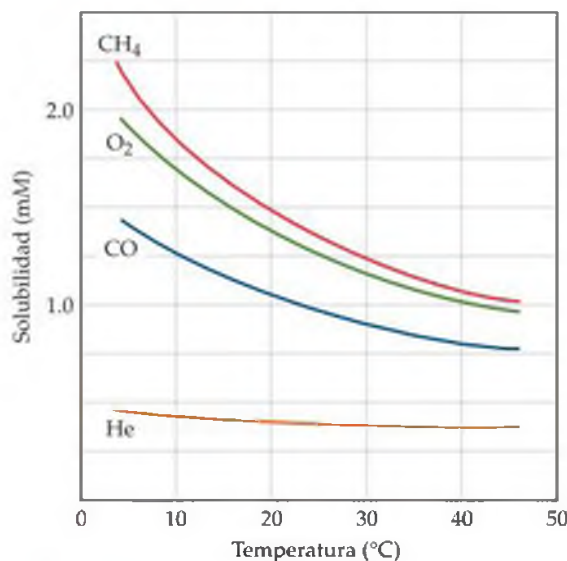
La disminución de la solubilidad del O_2 en agua conforme la temperatura aumenta es uno de los efectos de la contaminación térmica de los lagos y los ríos. El efecto es particularmente serio en lagos profundos ya que el agua caliente es menos densa que el agua fría y, por lo tanto, tiende a permanecer arriba del agua fría, en la superficie. Esta situación impide que el oxígeno se disuelva en capas más profundas y de este modo se ve afectada la respiración de los organismos acuáticos que necesitan oxígeno. Los peces pueden asfixiarse y morir bajo estas condiciones.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué se forman burbujas dentro de la pared de una cacerola para cocinar cuando se calienta agua en la estufa, aun cuando la temperatura está muy por debajo del punto de ebullición del agua?



▲ **Figura 13.17** Solubilidades de varios compuestos iónicos en agua como una función de la temperatura.



▲ **Figura 13.18** Variación de la solubilidad de los gases con respecto a la temperatura. Observe que las solubilidades están en unidades de milimoles por litro (mmol/L), para una presión constante total de 1 atm en la fase gaseosa.

13.4 FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN

La concentración de una disolución puede expresarse cualitativa o cuantitativamente. Los términos *diluida* y *concentrada* se utilizan para describir de manera cualitativa una disolución. Se dice que una disolución con una concentración relativamente pequeña de soluto está diluida y que una con una concentración grande está concentrada. Utilizaremos diversas formas para expresar la concentración en términos cuantitativos y analizaremos cuatro de ellas en esta sección: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad.

Porcentaje en masa, ppm y ppb*

Una de las expresiones cuantitativas más sencillas de la concentración es el **porcentaje en masa** de un componente en una disolución y está dada por

$$\% \text{ en masa del componente} = \frac{\text{masa del componente en la disoln}}{\text{masa total de la disoln}} \times 100 \quad [13.5]$$

Entonces, una disolución de ácido clorhídrico que tiene 36% de HCl en masa contiene 36 g de HCl por cada 100 g de disolución.

Con frecuencia expresamos las concentraciones de disoluciones muy diluidas en **partes por millón (ppm)**, o partes por billón (ppb) (millardo). Estas cantidades son similares al porcentaje en masa pero se utiliza 10^6 (un millón) o 10^9 (un billón estadounidense, o millardo), respectivamente, en lugar de 100 como multiplicador para la relación de la masa de soluto con respecto a la masa de la disolución. Así, las partes por millón se definen como

$$\text{ppm del componente} = \frac{\text{masa del componente en la disoln}}{\text{masa total de la disoln}} \times 10^6 \quad [13.6]$$

Una disolución cuya concentración de soluto es 1 ppm contiene 1 g de soluto por cada millón (10^6) de gramos de disolución o, de forma equivalente, 1 mg de soluto por kilogramo de disolución. Como la densidad del agua es de 1 g/mL, 1 kg de una disolución acuosa diluida tendrá un volumen muy cercano a 1 L. Entonces, 1 ppm también corresponde a 1 mg de soluto por litro de disolución acuosa.

Las concentraciones máximas aceptables de sustancias tóxicas o carcinogénicas en el ambiente con frecuencia se expresan en ppm o ppb. Por ejemplo, la concentración máxima permisible de arsénico en agua potable en Estados Unidos es de 0.010 ppm; es decir, 0.010 mg de arsénico por litro de agua. Esta concentración corresponde a 10 ppb.

PIÉNSELO UN POCO

Una disolución de SO_2 en agua contiene 0.00023 g de SO_2 por litro de disolución. ¿Cuál es la concentración del SO_2 en ppm y en ppb?

■ EJERCICIO RESUELTO 13.4 Cálculo de las concentraciones de masas relacionadas

(a) Una disolución se prepara disolviendo 13.5 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en 0.100 kg de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa del soluto en esta disolución? (b) Se determinó que una muestra de 2.5 g de agua freática contiene 5.4 μg de Zn^{2+} . ¿Cuál es la concentración del Zn^{2+} en partes por millón?

SOLUCIÓN

(a) Análisis: Nos proporcionan el número de gramos de soluto (13.5 g) y el número de gramos de disolvente (0.100 kg = 100 g). A partir de esta información debemos calcular el porcentaje en masa del soluto.

Estrategia: A partir de la ecuación 13.5 podemos calcular el porcentaje en masa. La masa de la disolución es la suma de la masa del soluto (glucosa) y la masa del disolvente (agua).

* Es común emplear las relaciones partes por millón (ppm), partes por "billón" (ppb) y partes por "trillón" (ppt). El millón equivale a 10^6 ; el *billón estadounidense*, o millardo, a 10^9 y el *trillón estadounidense*, o billón, a 10^{12} .

Resolución:

$$\% \text{ en masa de glucosa} = \frac{\text{masa de glucosa}}{\text{masa de disoln}} \times 100 = \frac{13.5 \text{ g}}{13.5 \text{ g} + 100 \text{ g}} \times 100 = 11.9\%$$

Comentario: El porcentaje en masa del agua en esta disolución es $(100 - 11.9)\% = 88.1\%$.

(b) Análisis: En este caso nos dan el número de microgramos de soluto. Como $1 \mu\text{g}$ es $1 \times 10^{-6} \text{ g}$, $5.4 \mu\text{g} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ g}$.

Estrategia: Calculamos las partes por millón utilizando la ecuación 13.6.

$$\text{Resolución: ppm} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disoln}} \times 10^6 = \frac{5.4 \times 10^{-6} \text{ g}}{2.5 \text{ g}} \times 10^6 = 2.2 \text{ ppm}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Calcule el porcentaje en masa de NaCl en una disolución que contiene 1.50 g de NaCl en 50.0 g de agua. (b) Una disolución blanqueadora comercial contiene 3.62% en masa de hipoclorito de sodio, NaOCl. ¿Cuál es la masa de NaOCl en una botella que contiene 2.50 kg de la disolución blanqueadora?

Respuestas: (a) 2.91%, (b) 90.5 g de NaOCl.

Fracción molar, molaridad y molalidad

Las expresiones de concentración con frecuencia se basan en el número de moles de uno o más componentes de la disolución. Las tres que se utilizan con más frecuencia son la fracción molar, molaridad y molalidad.

Recuerde que en la sección 10.6 vimos que la *fracción molar* de un componente en una disolución está dada por

$$\text{Fracción molar del componente} = \frac{\text{moles del componente}}{\text{moles totales de todos los componentes}} \quad [13.7]$$

El símbolo X generalmente se utiliza para expresar la fracción molar, con un subíndice que indica el componente de interés. Por ejemplo, la fracción molar del HCl en una disolución de ácido clorhídrico se representa como X_{HCl} . Entonces, una disolución que contiene 1.00 mol de HCl (36.5 g) y 8.00 moles de agua (144 g) tiene una fracción molar de HCl de $X_{\text{HCl}} = (1.00 \text{ mol}) / (1.00 \text{ mol} + 8.00 \text{ mol}) = 0.111$. Las fracciones molares no tienen unidades ya que las unidades del numerador y las del denominador se cancelan. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una disolución debe ser igual a 1. Por lo tanto, en el caso de la disolución acuosa de HCl, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00 - 0.111 = 0.889$. Las fracciones molares son muy útiles cuando tratamos con gases, como vimos en la sección 10.6, pero tienen un uso limitado cuando se trata con disoluciones líquidas.

Recuerde que en la sección 4.5 vimos que la *molaridad* (M) de un soluto en una disolución se define como

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disoln}} \quad [13.8]$$

Por ejemplo, si disuelve 0.500 mol de Na_2CO_3 en suficiente agua para formar 0.250 L de disolución, entonces ésta tiene una concentración de $(0.500 \text{ mol}) / (0.250 \text{ L}) = 2.00 \text{ M}$ de Na_2CO_3 . La molaridad es especialmente útil para relacionar el volumen de una disolución con la cantidad de soluto que contiene, como explicamos cuando vimos las titulaciones. [∞ \(Sección 4.6\)](#)

La **molalidad** de una disolución, indicada como m , es un concepto que no hemos visto en capítulos anteriores. Esta medida de concentración es igual al número de moles de soluto por kilogramo de disolvente:

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}} \quad [13.9]$$

Entonces, si forma una disolución mezclando 0.200 mol de NaOH (8.00 g) y 0.500 kg de agua (500 g), la concentración de la disolución es $(0.200 \text{ mol}) / (0.500 \text{ kg}) = 0.400 \text{ m}$ (es decir, 0.400 mola) de NaOH.

Las definiciones de molaridad y molalidad son tan parecidas que pueden confundirse con facilidad. La molaridad depende del *volumen* de la *disolución*, mientras que la molalidad depende de la *masa* del *disolvente*. Cuando el agua es el disolvente, la molalidad y la molaridad de disoluciones diluidas son casi iguales numéricamente ya que 1 kg de disolvente es casi igual a 1 kg de disolución y 1 kg de la disolución tiene un volumen de aproximadamente 1 L.

La molalidad de una disolución dada no varía con la temperatura, debido a que las masas no varían con la temperatura. Sin embargo, la molaridad cambia con la temperatura ya que la expansión o contracción de la disolución modifica su volumen. Entonces, la molalidad con frecuencia es elegida para expresar la concentración cuando una disolución va a utilizarse en un intervalo de temperaturas.

PIÉNSELO UN POCO

Si una disolución acuosa está muy diluida, ¿la molalidad de la disolución será (a) mayor que su molaridad, (b) casi igual que su molaridad o (c) menor que su molaridad?

EJERCICIO RESUELTO 13.5 | Cálculo de la molalidad

Se prepara una disolución al disolver 4.35 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 25.0 mL de agua a 25 °C. Calcule la molalidad de la glucosa en la disolución. El agua tiene una densidad de 1.00 g/mL.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular una molalidad. Para hacerlo debemos determinar el número de moles de soluto (glucosa) y el número de kilogramos de disolvente (agua).

Estrategia: Utilizamos la masa molar de $C_6H_{12}O_6$ para convertir gramos a moles. Utilizamos la densidad del agua para convertir mililitros a kilogramos. La molalidad es igual al número de moles del soluto dividido entre el número de kilogramos de disolvente (Ecuación 13.9).

Resolución: Utilizamos la masa molar de la glucosa, 180.2 g/mol, para convertir gramos a moles:

$$\text{Mol } C_6H_{12}O_6 = (4.35 \text{ g } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) = 0.0241 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Como el agua tiene una densidad de 1.00 g/mL, la masa del disolvente es

$$(25.0 \text{ mL})(1.00 \text{ g/mL}) = 25.0 \text{ g} = 0.0250 \text{ kg}$$

Por último, utilizamos la ecuación 13.9 para obtener la molalidad:

$$\text{Molalidad de } C_6H_{12}O_6 = \frac{0.0241 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{0.0250 \text{ kg } H_2O} = 0.964 \text{ m}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la molalidad de una disolución que se preparó disolviendo 36.5 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 425 g de tolueno (C_7H_8)?

Respuesta: 0.670 m.

Conversión de unidades de concentración

Algunas veces la concentración de una disolución dada necesita conocerse en varias unidades de concentración diferentes. Es posible interconvertir las unidades de concentración, como muestran los Ejercicios resueltos 13.6 y 13.7.

EJERCICIO RESUELTO 13.6 | Cálculo de la fracción molar y la molalidad

Una disolución acuosa de ácido clorhídrico contiene 36% de HCl en masa. (a) Calcule la fracción molar de HCl en la disolución. (b) Calcule la molalidad del HCl en la disolución.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la concentración del soluto, HCl, en dos unidades de concentración relacionadas, a partir de sólo el porcentaje en masa del soluto en la disolución.

Estrategia: Al convertir unidades de concentración basándonos en la masa o en los moles de soluto y disolvente (porcentaje en masa, fracción molar y molalidad), resulta útil asumir una cierta cantidad de masa total de disolución. Asumamos que tenemos exactamente 100 g de disolución. Como la disolución es 36% de HCl, contiene 36 g de HCl y $(100 - 36) \text{ g} = 64 \text{ g}$ de H_2O . Debemos convertir los gramos de soluto (HCl) a moles para calcular la fracción molar o la molalidad. Debemos convertir gramos del disolvente (H_2O) en moles para calcular las fracciones molares y en kilogramos para calcular la molalidad.

Resolución: (a) Para calcular la fracción molar del HCl, convertimos las masas de HCl y H_2O a moles y después utilizamos la ecuación 13.7:

$$\text{Moles de HCl} = (36 \text{ g HCl}) \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} \right) = 0.99 \text{ mol HCl}$$

$$\text{Moles de H}_2\text{O} = (64 \text{ g H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \right) = 3.6 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$X_{\text{HCl}} = \frac{\text{moles de HCl}}{\text{moles de H}_2\text{O} + \text{moles de HCl}} = \frac{0.99}{3.6 + 0.99} = \frac{0.99}{4.6} = 0.22$$

(b) Para calcular la molalidad del HCl en la disolución, utilizamos la ecuación 13.9. En el inciso (a) calculamos el número de moles de HCl y la masa del disolvente es $64 \text{ g} = 0.064 \text{ kg}$.

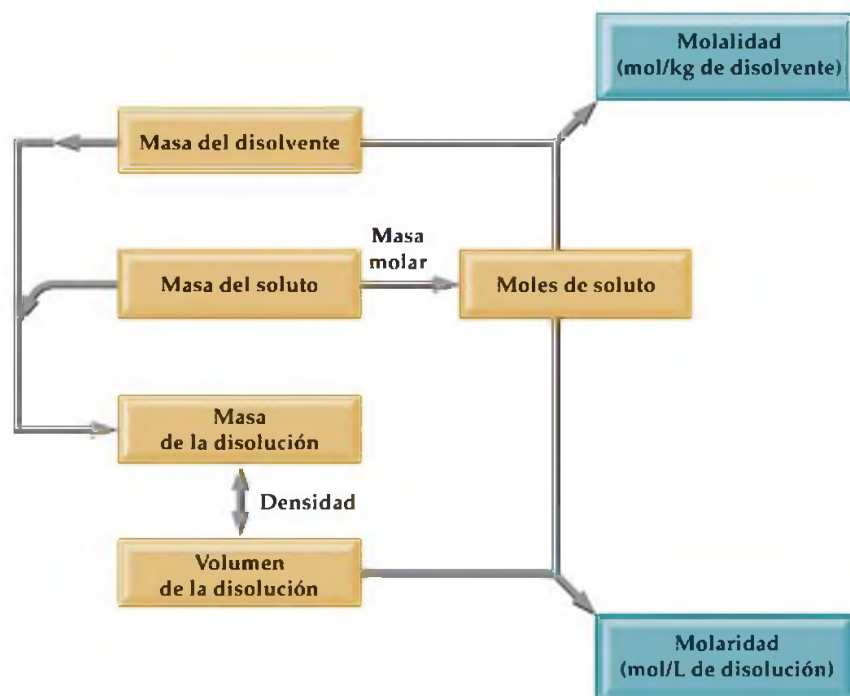
$$\text{Molalidad de HCl} = \frac{0.99 \text{ mol HCl}}{0.064 \text{ kg H}_2\text{O}} = 15 \text{ m}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución blanqueadora comercial contiene 3.62% en masa de NaOCl en agua. Calcule (a) la fracción molar y (b) la molalidad del NaOCl en la disolución.

Respuestas: (a) 9.00×10^{-3} , (b) 0.505 m.

Para interconvertir la molalidad y la molaridad, debemos conocer la densidad de la disolución. La figura 13.19 describe el cálculo de la molaridad y la molalidad de una disolución a partir de la masa del soluto y la masa del disolvente. La masa de la disolución es la suma de las masas del disolvente y el soluto. El volumen de la disolución puede calcularse a partir de su masa y densidad.



▲ Figura 13.19 Cálculo de la molalidad y la molaridad. Este diagrama resume el cálculo de la molalidad y la molaridad a partir de la masa del soluto, la masa del disolvente y la densidad de la disolución.

EJERCICIO RESUELTO 13.7 | Cálculo de la molaridad utilizando la densidad de la disolución

Una disolución con una densidad de 0.876 g/mL contiene 5.0 g de tolueno (C_7H_8) y 225 g de benceno. Calcule la molaridad de la disolución.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular la molaridad de una disolución, dadas las masas del soluto (5.0 g) y del disolvente (225 g) y la densidad de la disolución (0.876 g/mL).

Estrategia: La molaridad de una disolución es el número de moles de soluto dividido entre el número de litros de disolución (Ecuación 13.8). El número de moles de soluto (C_7H_8) se calcula a partir del número de gramos de soluto y de su masa molar. El volumen de la disolución se obtiene a partir de la masa de la disolución (masa del soluto + masa del disolvente = 5.0 g + 225 g = 230 g) y de su densidad.

Resolución: El número de moles de soluto es

$$\text{Moles de } C_7H_8 = (5.0 \text{ g } C_7H_8) \left(\frac{1 \text{ mol } C_7H_8}{92 \text{ g } C_7H_8} \right) = 0.054 \text{ mol}$$

La densidad de la disolución se utiliza para convertir la masa de la disolución en su volumen:

$$\text{Mililitros de disoln} = (230 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.876 \text{ g}} \right) = 263 \text{ mL}$$

La molaridad es igual a los moles de soluto por litro de disolución:

$$\text{Molaridad} = \left(\frac{\text{moles } C_7H_8}{\text{litro disoln}} \right) = \left(\frac{0.054 \text{ mol } C_7H_8}{263 \text{ mL disoln}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL disoln}}{1 \text{ L disoln}} \right) = 0.21 \text{ M}$$

La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Si redondeamos los moles a 0.05 y los litros a 0.25 obtenemos una molaridad de

$$(0.05 \text{ mol}) / (0.25 \text{ L}) = 0.2 \text{ M}$$

Las unidades de nuestra respuesta (mol/L) son correctas y la respuesta, 0.21 M, tiene dos cifras significativas que corresponden al número de cifras significativas de la masa de soluto (2).

Comentario: Como la masa del disolvente (0.225 kg) y el volumen de la disolución (0.263 L) son similares en magnitud, la molaridad y la molalidad también son similares en magnitud:

$$(0.054 \text{ mol } C_7H_8) / (0.225 \text{ kg disolvente}) = 0.24 \text{ m}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución que contiene masas iguales de glicerol ($C_3H_8O_3$) y agua tiene una densidad de 1.10 g/mL. Calcule (a) la molalidad del glicerol, (b) la fracción molar del glicerol, (c) la molaridad del glicerol en la disolución.

Respuestas: (a) 10.9 m, (b) $X_{C_3H_8O_3} = 0.163$, (c) 5.97 M.

13.5 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Algunas propiedades físicas de las disoluciones difieren de formas importantes de las de un disolvente puro. Por ejemplo, el agua pura se congela a 0 °C, pero las disoluciones acuosas se congelan a temperaturas más bajas. El etilenglicol se agrega al agua en los radiadores de los automóviles como anticongelante para bajar el punto de congelación de la disolución. También eleva el punto de ebullición de la disolución por arriba de la del agua pura, lo que hace posible que el motor funcione a temperaturas elevadas.

La disminución del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición son propiedades físicas de las disoluciones que dependen de la *cantidad* (concentración) pero no del *tipo* o *identidad* de las partículas de soluto. Tales propiedades se conocen como **propiedades coligativas**. (*Coligativo* significa “que depende de la colección”; las propiedades coligativas dependen del efecto colectivo del número de partículas del soluto). Además de la disminución del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición, la reducción de la presión de vapor y la presión osmótica son propiedades coligativas. Conforme analicemos cada una de ellas, observaremos cómo afecta la concentración del soluto a cada propiedad con respecto a la del disolvente puro.

Disminución de la presión de vapor

En la sección 11.5 aprendimos que un líquido en un recipiente cerrado establecerá un equilibrio con su vapor. Cuando se alcanza ese equilibrio, la presión ejercida por el vapor se conoce como *presión de vapor*. Una sustancia que no tiene una presión de vapor que pueda medirse es *no volátil*, mientras una que sí presenta una presión de vapor es *volátil*.

Cuando comparamos las presiones de vapor de varios disolventes con las de sus disoluciones, encontramos que al agregar un soluto no volátil a un disolvente siempre disminuye la presión de vapor. Este efecto se ilustra en la figura 13.20. El grado en el que un soluto no volátil disminuye la presión de vapor es proporcional a su concentración. Esta relación es expresada por la **ley de Raoult**, la cual establece que la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente sobre una disolución, P_A , es igual al producto de la fracción molar del disolvente en la disolución, X_A , por la presión de vapor del disolvente puro, P_A° :

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad [13.10]$$

Por ejemplo, la presión de vapor del agua es de 17.5 torr a 20 °C. Imagine que mantiene la temperatura constante mientras agrega glucosa ($C_6H_{12}O_6$) al agua, de manera que la disolución resultante tiene una $X_{H_2O} = 0.800$ y una $X_{C_6H_{12}O_6} = 0.200$. De acuerdo con la ecuación 13.10, la presión de vapor del agua sobre la disolución será el 80% de la del agua pura:

$$P_{H_2O} = (0.800)(17.5 \text{ torr}) = 14.0 \text{ torr}$$

En otras palabras, la presencia del soluto no volátil disminuye la presión de vapor del disolvente volátil en 17.5 torr – 14.0 torr = 3.5 torr.

La ley de Raoult predice que cuando aumentamos la fracción molar de partículas de un soluto no volátil en una disolución, la presión de vapor sobre la disolución disminuirá. De hecho, la reducción de la presión de vapor depende de la concentración total de las partículas del soluto, sin importar si se trata de moléculas o iones. Recuerde que la disminución de la presión de vapor es una propiedad coligativa, por lo que depende de la concentración de las partículas del soluto y no de su tipo.

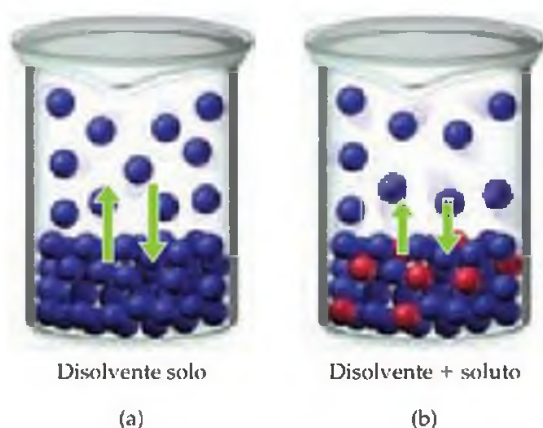


Figura 13.20 Disminución de la presión de vapor. La presión de vapor sobre una disolución formada por un disolvente volátil y un soluto no volátil (b) es menor que la del disolvente solo (a). El grado en que disminuye la presión de vapor por la adición del soluto depende de la concentración del soluto.

PIÉNSELO UN POCO

Agregar 1 mol de NaCl a 1 kg de agua reduce la presión de vapor del agua en mayor medida que al agregar 1 mol de $C_6H_{12}O_6$. Explique.

EJERCICIO RESUELTO 13.8 Cálculo de la disminución de la presión de vapor

La glicerina ($C_3H_8O_3$) es un no electrolito no volátil con una densidad de 1.26 g/mL a 25 °C. Calcule la presión de vapor a 25 °C de una disolución preparada mediante la adición de 50.0 mL de glicerina a 500.0 mL de agua. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23.8 torr (Apéndice B) y su densidad es de 1.00 g/mL.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular la presión de vapor de una disolución, dados los volúmenes del soluto y del disolvente y la densidad del soluto.

Estrategia: Podemos utilizar la ley de Raoult (Ecuación 13.10) para calcular la presión de vapor de una disolución. La fracción molar del disolvente en la disolución, X_A , es la relación del número de moles del disolvente (H_2O) con respecto a los moles totales de disolución (moles de $C_3H_8O_3$ + moles de H_2O).

Resolución: Para calcular la fracción molar del agua en la disolución, debemos determinar el número de moles de $C_3H_8O_3$ y H_2O :

$$\text{Moles de } C_3H_8O_3 = (50.0 \text{ mL } C_3H_8O_3) \left(\frac{1.26 \text{ g } C_3H_8O_3}{1 \text{ mL } C_3H_8O_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_3H_8O_3}{92.1 \text{ g } C_3H_8O_3} \right) = 0.684 \text{ mol}$$

$$\text{Moles de } H_2O = (500.0 \text{ mL } H_2O) \left(\frac{1.00 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mL } H_2O} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0 \text{ g } H_2O} \right) = 27.8 \text{ mol}$$

$$X_{H_2O} = \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol } H_2O + \text{mol } C_3H_8O_3} = \frac{27.8}{27.8 + 0.684} = 0.976$$

Ahora utilizamos la ley de Raoult para calcular la presión de vapor del agua para la disolución:

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} P_{H_2O}^\circ = (0.976)(23.8 \text{ torr}) = 23.2 \text{ torr}$$

La presión de vapor de la disolución ha disminuido 0.6 torr con respecto a la del agua pura.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La presión de vapor del agua pura a 110 °C es 1070 torr. Una disolución de etilenglicol y agua tiene una presión de vapor de 1.00 atm a 110 °C. Si suponemos que se cumple la ley de Raoult, ¿cuál es la fracción molar del etilenglicol en la disolución?

Respuesta: 0.290.

Un gas ideal cumple la ecuación del gas ideal (Sección 10.4) y una **disolución ideal** cumple la ley de Raoult. Las disoluciones reales se aproximan mejor al comportamiento ideal cuando la concentración del soluto es baja y cuando el soluto y el disolvente tienen tamaños moleculares y tipos de atracciones intermoleculares similares.

Muchas disoluciones no cumplen de forma exacta a la ley de Raoult: no son disoluciones ideales. Si las fuerzas intermoleculares entre el disolvente y el soluto son más débiles que las que existen entre el disolvente y el disolvente y entre el soluto y el soluto, entonces la presión de vapor tiende a ser mayor que la predicha mediante la ley de Raoult. Por el contrario, cuando las interacciones entre el soluto y el disolvente son excepcionalmente intensas, como podría ser el caso en el que existen enlaces por puente de hidrógeno, la presión de vapor es menor que lo predicho por la ley de Raoult. Aunque debe estar consciente de que estas desviaciones de la disolución ideal se presentan, las ignoraremos el resto de este capítulo.

PIÉNSELO UN POCO

En la ley de Raoult, $P_A = X_A P_A^\circ$, ¿cuáles son los significados de P_A y P_A° ?

Un panorama detallado

DISOLUCIONES IDEALES CON DOS O MÁS COMPONENTES VOLÁTILES

En ocasiones las disoluciones tienen dos o más componentes volátiles. Por ejemplo, la gasolina es una disolución compleja que contiene varias sustancias volátiles. Para comprender mejor tales mezclas, considere una disolución ideal que contiene dos componentes, A y B. Las presiones parciales de los vapores A y B sobre la disolución están dadas por la ley de Raoult:

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad \text{y} \quad P_B = X_B P_B^\circ$$

La presión de vapor total sobre la disolución es la suma de las presiones parciales de cada componente volátil:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Por ejemplo, considere una mezcla de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8), la cual contiene 1.0 mol de benceno y 2.0 mol de tolueno ($X_{\text{ben}} = 0.33$ y $X_{\text{tol}} = 0.67$). A 20 °C las presiones de vapor de las sustancias puras son

$$\text{Benceno: } P_{\text{ben}}^\circ = 75 \text{ torr}$$

$$\text{Tolueno: } P_{\text{tol}}^\circ = 22 \text{ torr}$$

Entonces, las presiones parciales del benceno y el tolueno sobre la disolución son

$$P_{\text{ben}} = (0.33)(75 \text{ torr}) = 25 \text{ torr}$$

$$P_{\text{tol}} = (0.67)(22 \text{ torr}) = 15 \text{ torr}$$

La presión de vapor total es

$$P_{\text{total}} = 25 \text{ torr} + 15 \text{ torr} = 40 \text{ torr}$$

Por lo tanto, el vapor es más rico en benceno, el componente más volátil. La fracción molar del benceno en el vapor está dada por la relación de su presión de vapor con la presión total (Ecuación 10.15):

$$X_{\text{ben}} \text{ en el vapor} = \frac{P_{\text{ben}}}{P_{\text{total}}} = \frac{25 \text{ torr}}{40 \text{ torr}} = 0.63$$

Aunque el benceno constituye sólo el 33% de las moléculas en la disolución, representa el 63% de las moléculas en el vapor.

Cuando las disoluciones ideales están en equilibrio con su vapor, el componente más volátil de la mezcla será relativamente más rico en el vapor. Este hecho forma la base de la *destilación*, una técnica utilizada para separar (o para separar parcialmente) mez-

das que contienen componentes volátiles. La destilación es el procedimiento a través del cual un fabricante clandestino elabora whisky mediante un alambique y a través del cual las plantas petroquímicas logran la separación de petróleo crudo en gasolina, combustible diesel, aceite lubricante, etcétera (Figura 13.21 ▽). La destilación también se utiliza de forma rutinaria a pequeña escala en el laboratorio. Un aparato especialmente diseñado para la *destilación fraccionada* puede lograr en una sola operación un grado de separación que sería equivalente a varias destilaciones simples sucesivas.

Ejercicios relacionados: 13.63, 13.64.



▲ **Figura 13.21 Separación de componentes volátiles.** En torres de destilación industrial, como las que aparecen en esta fotografía, los componentes de una mezcla orgánica volátil son separados de acuerdo con el intervalo de puntos de ebullición.

Elevación del punto de ebullición

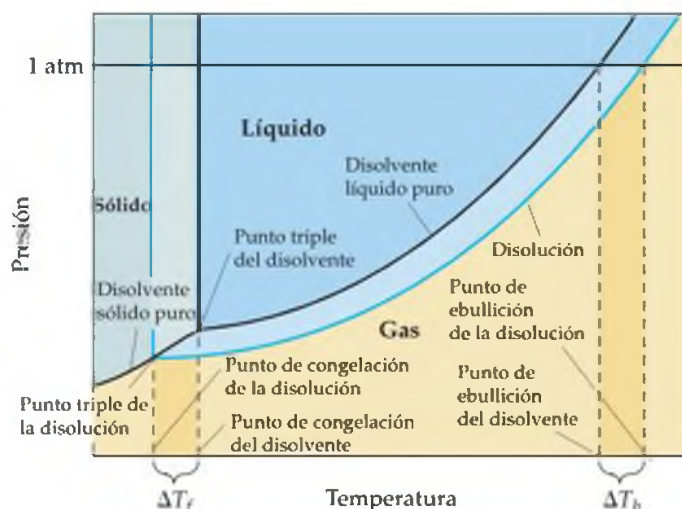
En las secciones 11.5 y 11.6 analizamos las presiones de vapor de las sustancias puras y cómo pueden utilizarse para construir diagramas de fases. ¿De qué manera los diagramas de fases de una disolución y, por lo tanto, sus puntos de ebullición y congelación, difieren de los que corresponden al disolvente puro? La adición de un soluto no volátil disminuye la presión de vapor de la disolución. Entonces, como muestra la figura 13.22, la curva de presión de vapor de la disolución (línea azul) será desplazada hacia abajo, con respecto a la curva de presión de vapor del líquido puro (línea negra); a cualquier temperatura dada la presión de vapor de la disolución es menor que la del líquido puro. Recuerde que el punto de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la que su presión de vapor es igual a 1 atm. (Sección 11.5) En el punto de ebullición normal del líquido puro, la presión de vapor de la disolución será menor que 1 atm (Figura 13.22). Por lo tanto, se requiere una temperatura más elevada para llegar a una presión de vapor de 1 atm. Entonces, *el punto de ebullición de la disolución es mayor que la del líquido puro.*

El aumento en el punto de ebullición con respecto al del disolvente puro, ΔT_b , es una cantidad positiva que se obtiene restando el punto de ebullición del disolvente puro del punto de ebullición de la disolución. El valor de ΔT_b es directamente proporcional a la concentración de la disolución expresada por su molalidad, m :

$$\Delta T_b = K_b m \quad [13.11]$$

La magnitud de K_b , la cual se conoce como **constante molar de elevación del punto de ebullición**, sólo depende del disolvente. La tabla 13.4 muestra algunos valores típicos para varios disolventes comunes. Sin embargo, como las disoluciones en general no se comportan de forma ideal, las constantes que aparecen en la tabla 13.4 sólo sirven para las disoluciones que no están demasiado concentradas.

En el caso del agua, K_b es $0.51^\circ\text{C}/m$; por lo tanto, una disolución acuosa $1\ m$ de sacarosa, o cualquier otra disolución acuosa que sea $1\ m$ en partículas de soluto no volátil hervirá a 0.51°C más que el agua pura. La elevación del punto de ebullición es proporcional a la concentración de partículas de soluto, sin importar si las partículas son moléculas o iones. Cuando el NaCl se disuelve en agua, 2 moles de partículas de soluto (1 mol de Na^+ y 1 mol de Cl^-) se forman por cada mol de NaCl que se disuelve. Por lo tanto, una disolución acuosa $1\ m$ de NaCl es $1\ m$ en Na^+ y $1\ m$ en Cl^- , lo que la hace $2\ m$ en partículas de soluto totales. Como resultado, la elevación del punto de ebullición de una disolución acuosa de NaCl $1\ m$ es aproximadamente $(2\ m)(0.51^\circ\text{C}/m) = 1^\circ\text{C}$, el doble que una disolución $1\ m$ de un no electrolito como la sacarosa. Entonces, para predecir de manera apropiada el efecto de un soluto en particular sobre el punto de ebullición (o de cualquier otra propiedad coligativa) es importante saber si el soluto es un electrolito o un no electrolito. (Secciones 4.1 y 4.3)



▲ Figura 13.22 Diagrama de fases para un disolvente puro y para una disolución de un soluto no volátil. La presión de vapor del disolvente sólido no se ve afectada por la presencia de soluto si el sólido se separa al congelarse y no contiene una concentración significativa de soluto, como sucede con frecuencia.

PIÉNSELO UN POCO

Un soluto desconocido disuelto en agua ocasiona que el punto de ebullición aumente en 0.51°C . ¿Esto significa que la concentración del soluto es $1.0\ m$?

TABLA 13.4 ■ Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación

Disolvente	Punto de ebullición normal ($^\circ\text{C}$)	K_b ($^\circ\text{C}/m$)	Punto de congelación normal ($^\circ\text{C}$)	K_f ($^\circ\text{C}/m$)
Agua, H_2O	100.0	0.51	0.0	1.86
Benceno, C_6H_6	80.1	2.53	5.5	5.12
Etol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.4	1.22	-114.6	1.99
Tetracloruro de carbono, CCl_4	76.8	5.02	-22.3	29.8
Cloroformo, CHCl_3	61.2	3.63	-63.5	4.68

Disminución del punto de congelación

Cuando una disolución se congela, los cristales del disolvente puro en general se separan; las moléculas del soluto no son solubles en la fase sólida del disolvente. Por ejemplo, cuando las disoluciones acuosas se congelan parcialmente, el sólido que se separa es casi siempre hielo puro. Como resultado, la parte del diagrama de fases de la figura 13.22 que representa la presión de vapor del sólido es la misma que la del líquido puro. Las curvas de presión de vapor para las fases líquida y sólida se encuentran en el punto triple. (Sección 11.6) En la figura 13.22 vemos que el punto triple de la disolución debe estar a una temperatura más baja que la del líquido puro ya que la disolución tiene una presión de vapor menor que la del líquido puro.

El punto de congelación de una disolución es la temperatura a la cual los primeros cristales del disolvente puro comienzan a formarse en equilibrio con la disolución. Recuerde que en la sección 11.6 vimos que la línea que representa el equilibrio sólido-líquido crece casi verticalmente a partir del punto triple. Como la temperatura del punto triple de la disolución es menor que la del líquido puro, el punto de congelación de la disolución es menor que la del líquido puro. La disminución del punto de congelación ΔT_f es una cantidad positiva que se obtiene restando el punto de congelación de la disolución del punto de congelación del disolvente puro.

Como en el caso de la elevación del punto de ebullición, ΔT_f es directamente proporcional a la molalidad del soluto:

$$\Delta T_f = K_f m \quad [13.12]$$

Los valores de K_f , la constante molal de disminución del punto de congelación, para varios disolventes comunes aparecen en la tabla 13.4. En el caso del agua, K_f es $1.86^\circ\text{C}/m$; por lo tanto, una disolución acuosa $1\ m$ de sacarosa o cualquier otra disolución que sea $1\ m$ en partículas de soluto no volátil (como de NaCl $0.5\ m$) se congelará a 1.86°C más abajo que el agua pura. La disminución del punto de congelación ocasionada por los solutos explica el uso de los anticongelantes en los automóviles y el uso del cloruro de calcio (CaCl_2) para derretir el hielo de las carreteras durante el invierno.



Anticongelante que se agrega al radiador de un automóvil. El anticongelante consiste en una disolución acuosa de etilenglicol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

■ EJERCICIO RESUELTO 13.9

Cálculo de la elevación del punto de ebullición y de la disminución del punto de congelación

Un anticongelante para automóviles consiste en etilenglicol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, un no electrolito no volátil. Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución 25.0% en masa de etilenglicol en agua.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan una disolución que contiene 25.0% en masa de un soluto no electrolito, no volátil y se nos pide calcular los puntos de ebullición y de congelación de la disolución. Para hacerlo, debemos calcular la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación.

Estrategia: Para calcular la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación mediante las ecuaciones 13.11 y 13.12, debemos expresar la concentración de la disolución como molalidad. Por conveniencia supongamos que tenemos 1000 g de disolución. Como la disolución es 25% en masa de etilenglicol, las masas del etilenglicol y el agua en la disolución son 250 y 750 g, respectivamente. Si utilizamos estas cantidades podemos calcular la molalidad de la disolución, la cual utilizamos con las constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación (Tabla 13.4) para calcular ΔT_b y ΔT_f . Sumamos ΔT_b al punto de ebullición y restamos ΔT_f del punto de congelación del disolvente para obtener el punto de ebullición y el punto de congelación de la disolución.

Resolución: La molalidad de la disolución se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Molalidad} &= \frac{\text{moles } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{\text{kilogramos } \text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{250 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{750 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{62.1 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \right) \left(\frac{1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}} \right) \\ &= 5.37\ m \end{aligned}$$

Ahora podemos utilizar las ecuaciones 13.11 y 13.12 para calcular los cambios en los puntos de ebullición y de congelación:

$$\Delta T_b = K_b m = (0.51^\circ\text{C}/m)(5.37\ m) = 2.7^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = K_f m = (1.86^\circ\text{C}/m)(5.37\ m) = 10.0^\circ\text{C}$$

Así, los puntos de ebullición y de congelación de la disolución son

$$\begin{aligned}\text{Punto de ebullición} &= (\text{pe normal del disolvente}) + \Delta T_b \\ &= 100.0\text{ }^\circ\text{C} + 2.7\text{ }^\circ\text{C} = 102.7\text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Punto de congelación} &= (\text{pc normal del disolvente}) - \Delta T_f \\ &= 0.0\text{ }^\circ\text{C} - 10.0\text{ }^\circ\text{C} = -10.0\text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Comentario: Observe que la disolución es líquida en un intervalo de temperatura más grande que el disolvente puro.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 0.600 kg de CHCl_3 y 42.0 g de eucaliptol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$), una sustancia aromática que se encuentra en las hojas de los árboles de eucalipto (vea la tabla 13.4).

Respuesta: $-65.6\text{ }^\circ\text{C}$.

■ EJERCICIO RESUELTO 13.10 | Disminución del punto de congelación de disoluciones acuosas

Ordene las siguientes disoluciones acuosas de acuerdo con su punto de congelación esperado: CaCl_2 0.050 m; NaCl 0.15 m; HCl 0.10 m; CH_3COOH 0.050 m; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 0.10 m.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos ordenar cinco disoluciones acuosas de acuerdo con los puntos de congelación esperados, basándonos en las molalidades y en las fórmulas del soluto.

Estrategia: El punto de congelación más bajo corresponderá a la disolución con la mayor concentración de partículas de soluto. Para determinar la concentración total de partículas de soluto en cada caso, debemos determinar si la sustancia es un no electrolito o un electrolito y considerar el número de iones formados cuando un electrolito se ioniza.

Resolución: CaCl_2 , NaCl y HCl son electrolitos fuertes, el CH_3COOH (ácido acético) es un electrolito débil y el $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ es un no electrolito. La molalidad de cada disolución en partículas totales es la siguiente:

$$\text{CaCl}_2\text{ }0.050\text{ m} \Rightarrow 0.050\text{ m en } \text{Ca}^{2+} \text{ y } 0.10\text{ m en } \text{Cl}^- \Rightarrow 0.15\text{ m en partículas}$$

$$\text{NaCl } 0.15\text{ m} \Rightarrow 0.15\text{ m } \text{Na}^+ \text{ y } 0.15\text{ m en } \text{Cl}^- \Rightarrow 0.30\text{ m en partículas}$$

$$\text{HCl } 0.10\text{ m} \Rightarrow 0.10\text{ m } \text{H}^+ \text{ y } 0.10\text{ m en } \text{Cl}^- \Rightarrow 0.20\text{ m en partículas}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH } 0.050\text{ m} \Rightarrow \text{electrolito débil} \Rightarrow \text{entre } 0.050\text{ m y } 0.10\text{ m en partículas}$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \text{ } 0.10\text{ m} \Rightarrow \text{no electrolito} \Rightarrow 0.10\text{ m en partículas}$$

Como los puntos de congelación dependen de la molalidad total de las partículas en disolución, el orden esperado es NaCl 0.15 m (el punto de congelación más bajo), HCl 0.10 m, CaCl_2 0.050 m, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 0.10 m y CH_3COOH 0.050 m (el punto de congelación más elevado).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes solutos producirá el mayor incremento en el punto de ebullición cuando se agreguen a 1 kg de agua: 1 mol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 2 moles de KCl , 3 moles de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)?

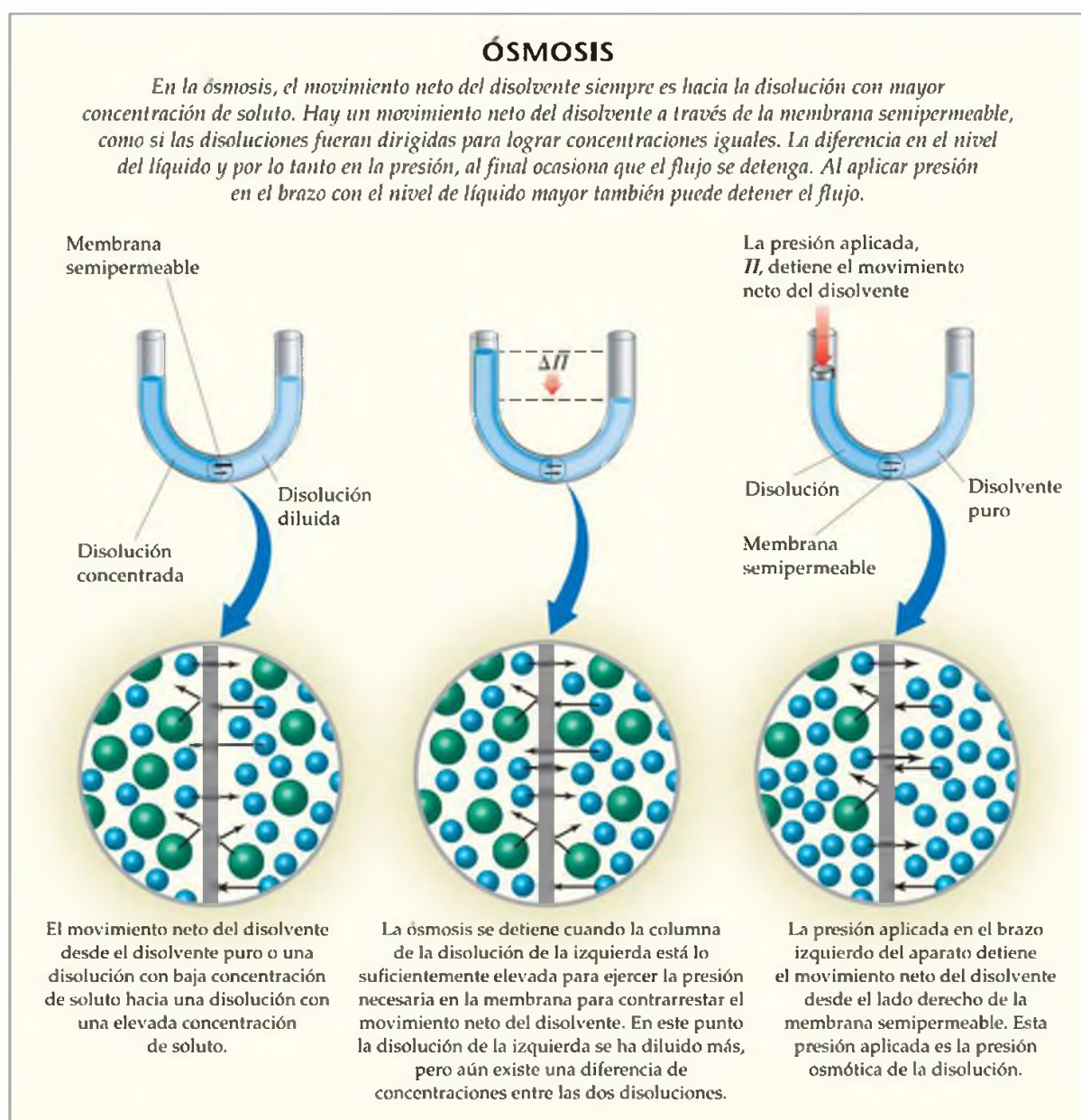
Respuesta: 2 moles de KCl ya que éste contiene la más alta concentración de partículas, 2 m de K^+ y 2 m de Cl^- , lo que da 4 m en total.

Ósmosis

Ciertos materiales, incluidas muchas membranas de los sistemas biológicos y sustancias sintéticas como el celofán, son *semipermeables*. Cuando entran en contacto con una disolución, permiten que ciertas moléculas pasen a través de su red de poros diminutos, pero no otras. Lo más importante es que las membranas semipermeables generalmente permiten que moléculas pequeñas de disolvente, como el agua, pasen a través de ellas, pero bloquean moléculas o iones más grandes de soluto. Esta selectividad da lugar a algunas aplicaciones interesantes e importantes.

Considere una situación en la que sólo moléculas de disolvente pueden pasar a través de una membrana. Si tal membrana se coloca entre dos disoluciones con concentraciones distintas, las moléculas del disolvente se moverán en ambas direcciones a través de la membrana. Sin embargo, la concentración del *disolvente* es más elevada en la disolución que contiene menos soluto, por lo que la velocidad a la que el disolvente pasa desde la disolución menos concentrada (menor concentración de soluto) hasta la disolución más concentrada (mayor concentración de soluto) es mayor que la velocidad en la dirección opuesta. Así, hay un movimiento neto de las moléculas del disolvente desde la disolución menos concentrada hacia la más concentrada. En este proceso, llamado **ósmosis**, *el movimiento neto del solvente es siempre hacia la disolución con la concentración de soluto más elevada*.

La ósmosis se ilustra en la figura 13.23 ▼. Comencemos con dos disoluciones con distintas concentraciones separadas por una membrana semipermeable. Como la disolución de la izquierda está más concentrada que la de la derecha, hay un movimiento neto del *disolvente* a través de la membrana de derecha a izquierda, como



▲ **Figura 13.23** Ósmosis.

si las disoluciones fueran dirigidas para llegar a concentraciones iguales. Como resultado, los niveles de líquido en los dos brazos se vuelven distintos. Al final, la diferencia de presión que resulta de alturas diferentes del líquido en los dos brazos se hace tan grande que cesa el flujo neto del disolvente, como se aprecia en el centro del recuadro. Como alternativa, podemos aplicar presión al brazo izquierdo del aparato, como se aprecia en el lado derecho del recuadro, para detener el flujo neto del disolvente. La presión necesaria para evitar la ósmosis por disolvente puro es la **presión osmótica**, Π , de la disolución. La presión osmótica cumple a una ley similar a la del gas ideal, $\Pi V = nRT$ donde V es el volumen de la disolución, n es el número de moles de soluto, R es la constante del gas ideal y T es la temperatura en la escala Kelvin. A partir de esta ecuación escribimos,

$$\Pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = MRT \quad [13.13]$$

donde M es la molaridad de la disolución.

Si dos disoluciones con presiones osmóticas idénticas se separan por una membrana semipermeable, no se presenta ósmosis. Las dos disoluciones son *isotónicas*. Si una disolución tiene una presión osmótica menor, es *hipotónica* con respecto a la disolución más concentrada. La disolución más concentrada es *hipertónica* con respecto a la disolución diluida.

PIÉNSELO UN POCO

De dos disoluciones de KBr, una 0.5 m y la otra 0.20 m , ¿cuál es hipotónica con respecto a la otra?

La ósmosis desempeña una función muy importante en los sistemas vivos. Por ejemplo, las membranas de los glóbulos rojos de la sangre son semipermeables. Si se coloca un glóbulo rojo en una disolución que es *hipertónica* con respecto a la disolución intracelular (la disolución que se encuentra dentro de las células) ocasiona que el agua salga de la célula, como muestra la figura 13.24(a) ▶. Esto ocasiona que la célula se contraiga, un proceso conocido como *crenación*. Si se coloca la célula en una disolución que es *hipotónica* con respecto al fluido intracelular se ocasiona que el agua entre a la célula, como ilustra la figura 13.24(b). Esto podría provocar una ruptura de la célula, un proceso llamado *hemólisis*. A las personas que requieren fluidos corporales o reemplazo de nutrientes pero que no pueden alimentarse vía oral, se les aplican disoluciones por infusión intravenosa (IV), las cuales llevan los nutrientes directamente hasta las venas. Para prevenir la crenación o la hemólisis de los glóbulos rojos, las disoluciones IV deben ser isotónicas con respecto a los fluidos intracelulares de los glóbulos.



(a) Crenación



(b) Hemólisis

▲ **Figura 13.24 Ósmosis a través de la pared celular de los glóbulos rojos.** Las flechas azules representan el movimiento neto de las moléculas de agua.

EJERCICIO RESUELTO 13.11 | Cálculos que involucran a la presión osmótica

La presión osmótica promedio de la sangre es de 7.7 atm a 25 °C. ¿Qué molaridad de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) será isotónica con respecto a la sangre?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la concentración de la glucosa en agua que sería isotónica con la sangre, dado que la presión osmótica de la sangre a 25 °C es de 7.7 atm.

Estrategia: Como nos dan la presión osmótica y la temperatura, podemos despejar la concentración de la ecuación 13.13.

Resolución:

$$\begin{aligned} \Pi &= MRT \\ M &= \frac{\Pi}{RT} = \frac{7.7 \text{ atm}}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298 \text{ K})} = 0.31 \text{ M} \end{aligned}$$

Comentario: En situaciones clínicas, las concentraciones de las disoluciones por lo general se expresan como porcentajes en masa. El porcentaje en masa de una disolución 0.31 M de glucosa es 5.3%. La concentración del NaCl que es isotónico con la sangre es 0.16 M, debido a que el NaCl se ioniza para formar dos partículas, Na^+ y Cl^- (una disolución 0.155 M de NaCl es 0.310 M en partículas). Una disolución 0.16 M de NaCl es 0.9% en masa de NaCl. Este tipo de disolución se conoce como una disolución salina fisiológica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la presión osmótica a 20 °C de una disolución de sacarosa 0.0020 M ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)?

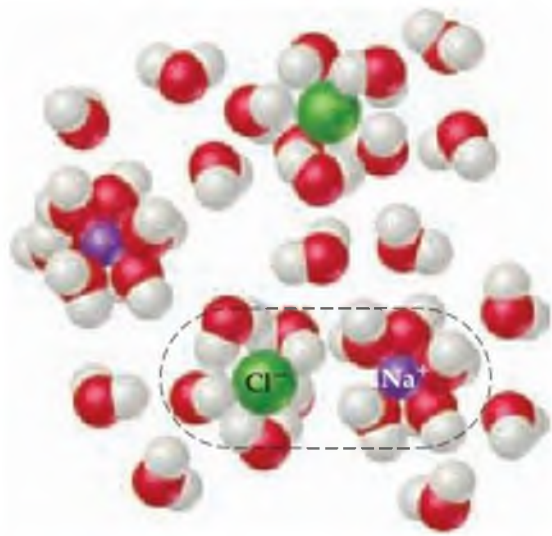
Respuesta: 0.048 atm, o 37 torr.

Un panorama detallado

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

Las propiedades coligativas de las disoluciones dependen de la concentración total de las partículas del soluto, independientemente de si las partículas son iones o moléculas. De esta manera, esperaríamos que una disolución de NaCl 0.100 m presente una disminución de su punto de congelación de $(0.200\text{ m})(1.86\text{ °C/m}) = 0.372\text{ °C}$, debido a que es 0.100 m de $\text{Na}^+(\text{ac})$ y 0.100 m de $\text{Cl}^-(\text{ac})$. Sin embargo, la disminución del punto de congelación registrada es de sólo 0.348 °C y la situación es similar para otros electrolitos fuertes. Por ejemplo, una disolución de KCl 0.100 m, se congela a -0.344 °C .

La diferencia entre las propiedades coligativas esperadas y las observadas en los electrolitos fuertes se debe a las atracciones electrostáticas entre los iones. Mientras los iones se mueven dentro de la disolución, los iones de carga opuesta hacen colisión y se “mantienen juntos” por breves momentos. Mientras permanecen juntos, se comportan como una sola partícula llamada *par iónico* (Figura 13.25 ▼). Por lo tanto, el número de partículas independientes es reducido, lo que provoca una reducción en la disminución del punto de congelación (así como la elevación del punto de ebullición, la reducción de la presión de vapor y la presión osmótica).



▲ **Figura 13.25 Pares iónicos y propiedades coligativas.** Una disolución de NaCl contiene no sólo iones $\text{Na}^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$ separados, sino también pares iónicos. El apareamiento de iones se vuelve más frecuente al incrementarse la concentración de la disolución y tiene un efecto en todas las propiedades coligativas de la disolución.

Una medida del grado al cual los electrolitos se disocian es el *factor de van't Hoff*, i . Este factor representa la relación del valor real de una propiedad coligativa con respecto al valor calculado, suponiendo que la sustancia es un no electrolito. Por ejemplo, mediante la disminución del punto de congelación, tenemos

$$i = \frac{\Delta T_f (\text{medido})}{\Delta T_f (\text{calculado para el no electrolito})} \quad [13.14]$$

Se puede determinar el valor ideal de i para una sal a partir del número de iones por unidad formular. Por ejemplo, para el NaCl el factor de van't Hoff ideal es igual a 2 debido a que el NaCl consiste de un Na^+ y un Cl^- por unidad formular; en el caso del K_2SO_4 es 3, debido a que el K_2SO_4 consiste de dos K^+ y un SO_4^{2-} . En ausencia de cualquier información con respecto al valor real de i para una disolución, en los cálculos utilizaremos el valor ideal.

La tabla 13.5 ▼ muestra los factores de van't Hoff observados para distintas sustancias a diluciones diferentes. En estos datos son evidentes dos tendencias. Primero, la dilución afecta el valor de i para los electrolitos; mientras más diluida esté la disolución, más se aproximará i al valor ideal o límite. De esta manera, el grado de apareamiento iónico en las disoluciones de electrolitos disminuye durante la dilución. Segundo, mientras menores sean las cargas en los iones, menor es la desviación de i de su valor limitante, debido a que el grado de apareamiento iónico disminuye al disminuir las cargas iónicas. Ambas tendencias son consistentes con los fundamentos de la electrostática: la fuerza de interacción entre partículas cargadas disminuye al incrementarse la separación entre ellas y al disminuir sus cargas.

Ejercicios relacionados: 13.79, 13.80, 13.99, 13.102.

TABLA 13.5 ■ Factores de van't Hoff para varias sustancias a 25 °C

Compuesto	Concentración			Valor limitante
	0.100 m	0.0100 m	0.00100 m	
Sacarosa	1.00	1.00	1.00	1.00
NaCl	1.87	1.94	1.97	2.00
K_2SO_4	2.32	2.70	2.84	3.00
MgSO_4	1.21	1.53	1.82	2.00

Existen muchos ejemplos biológicos interesantes relacionados con la ósmosis. Un pepino colocado en salmuera concentrada pierde agua por ósmosis, se encoge hasta que se convierte en un encurtido. Si se coloca en agua una zanahoria que se secó debido a la pérdida de agua a la atmósfera, el agua entra en la zanahoria por ósmosis, volviéndola firme de nuevo. Las personas que comen mucha comida salada retienen agua en las células del tejido y en el espacio intercelular debido a la ósmosis. A la inflamación o hinchazón resultante se le llama *edema*. El movimiento del agua del suelo hacia dentro de las raíces de la planta y más tarde a las partes superiores de la planta se debe al menos en parte a la ósmosis. Las bacterias en la carne salada o en la fruta endulzada pierden agua por ósmosis, se encogen y se mueren; de esta manera se conserva la fruta.

El movimiento de una sustancia de un área de mayor concentración hacia una de menor concentración se da de forma espontánea. Las células biológicas transportan agua y otros materiales selectos a través de sus membranas, lo que permite a los nutrientes entrar y a los materiales de desecho salir. En algunos casos las sustancias se deben mover a lo largo de las membranas de la célula desde un área de baja concentración a otra de alta concentración. Este movimiento, llamado *transporte activo*, no es espontáneo, de modo que las células deben requerir un gasto energía para hacerlo.

PIÉNSELO UN POCO

¿La presión osmótica de una disolución de NaCl 0.10 M es mayor que, menor que o igual que la de una disolución de KBr 0.10 M?

Determinación de la masa molar

Las propiedades coligativas de las disoluciones son un medio útil para determinar la masa molar de forma experimental. Es posible utilizar cualquiera de las cuatro propiedades coligativas, como veremos en los Ejercicios resueltos 13.12 y 13.13.

EJERCICIO RESUELTO 13.12 Masa molar a partir de la disminución del punto de congelación

Se preparó una disolución de un electrolito no volátil desconocido disolviendo 0.250 g de la sustancia en 40.0 g de CCl_4 . El punto de ebullición de la disolución resultante fue 0.357°C más elevado que el del disolvente puro. Calcule la masa molar del soluto.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular la masa molar de un soluto, basándonos en lo que sabemos sobre la elevación del punto de ebullición de su disolución en CCl_4 , $\Delta T_b = 0.357^\circ\text{C}$ y las masas del soluto y el disolvente. La tabla 13.4 muestra la K_b para el disolvente (CCl_4), $K_b = 5.02^\circ\text{C}/m$.

Estrategia: Podemos utilizar la ecuación 13.11, $\Delta T_b = K_b m$, para calcular la molalidad de la disolución. Luego podemos utilizar la molalidad y la cantidad del disolvente (40.0 g de CCl_4) para calcular el número de moles de soluto. Por último, la masa molar del soluto es igual al número de gramos por mol, de modo que dividimos el número de gramos de soluto (0.250 g) entre el número de moles que ya calculamos.

Resolución: De la ecuación 13.11 tenemos

$$\text{Molalidad} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.357^\circ\text{C}}{5.02^\circ\text{C}/m} = 0.0711 m$$

Entonces, la disolución contiene 0.0711 mol de soluto por kilogramo de disolvente. La disolución se preparó con 40.0 g = 0.0400 kg de disolvente (CCl_4). Por lo tanto, el número de moles de soluto en la disolución es

$$(0.0400 \text{ kg } \text{CCl}_4) \left(0.0711 \frac{\text{mol soluto}}{\text{kg } \text{CCl}_4} \right) = 2.84 \times 10^{-3} \text{ mol soluto}$$

La masa molar del soluto es el número de gramos por mol de sustancia:

$$\text{Masa molar} = \frac{0.250 \text{ g}}{2.84 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 88.0 \text{ g/mol}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El alcanfor ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) funde a 179.8°C y tiene una constante de disminución del punto de congelación particularmente grande, $K_f = 40.0^\circ\text{C}/m$. Cuando se disuelven 0.186 g de una sustancia orgánica de masa molar desconocida en 22.01 g de alcanfor líquido, se encontró que el punto de congelación de la mezcla es de 176.7°C . ¿Cuál es la masa molar del soluto?

Respuesta: 110 g/mol.

EJERCICIO RESUELTO 13.13 | Masa molar a partir de la presión osmótica

Se midió la presión osmótica de una disolución acuosa de cierta proteína para determinar la masa molar de la proteína. La disolución contiene 3.50 mg de proteína disuelta en agua suficiente para formar 5.00 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución a 25 °C fue de 1.54 torr. Considerando a la proteína como un no electrolito, calcule su masa molar.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular la masa molar de una proteína de masa molecular elevada, de acuerdo con su presión osmótica y el conocimiento de la masa de la proteína y el volumen de la disolución.

Estrategia: Nos dan la temperatura ($T = 25\text{ °C}$) y la presión osmótica ($\Pi = 1.54\text{ torr}$) y también sabemos el valor de R , de manera que podemos utilizar la ecuación 13.13 para calcular la molaridad de la disolución, M . Para lograrlo, debemos convertir la temperatura de °C a K y la presión osmótica de torr a atm. Después utilizamos la molaridad y el volumen de la disolución (5.00 mL) para determinar el número de moles de soluto. Por último, obtenemos la masa molar dividiendo la masa del soluto (3.50 mg) entre el número de moles del soluto.

Resolución: Si despejamos la molaridad de la ecuación 13.13, obtenemos

$$\text{Molaridad} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{(1.54\text{ torr})\left(\frac{1\text{ atm}}{760\text{ torr}}\right)}{\left(0.0821\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298\text{ K})} = 8.28 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Debido a que el volumen de la disolución es de 5.00 mL = $5.00 \times 10^{-3}\text{ L}$, el número de moles de la proteína debe ser

$$\text{Moles} = (8.28 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(5.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 4.14 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

La masa molar es el número de gramos por mol de sustancia. La muestra tiene una masa de 3.50 mg = $3.50 \times 10^{-3}\text{ g}$. La masa molar es el número de gramos dividido entre el número de moles:

$$\text{Masa molar} = \frac{\text{gramos}}{\text{moles}} = \frac{3.50 \times 10^{-3} \text{ g}}{4.14 \times 10^{-7} \text{ mol}} = 8.45 \times 10^3 \text{ g/mol}$$

Comentario: Debido a que las presiones pequeñas se pueden medir con facilidad y exactitud, las mediciones de la presión osmótica proporcionan una forma útil para determinar las masas molares de las moléculas grandes.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 2.05 g de poliestireno con una longitud de cadena uniforme del polímero se disolvió en tolueno suficiente para formar 0.100 L de disolución. La presión osmótica de esta disolución resultó ser de 1.21 kPa a 25 °C. Calcule la masa molar del poliestireno.

Respuesta: $4.20 \times 10^4\text{ g}$.

13.6 COLOIDES

Cuando las partículas de arcilla finamente divididas se dispersan en el agua, en algún momento se sedimentan debido a la gravedad. Las partículas dispersas de arcilla son más grandes que la mayoría de las moléculas y consisten de muchos miles o incluso millones de átomos. En contraste, las partículas dispersas de una disolución son de tamaño molecular. Entre estos extremos se encuentra partículas dispersas que son más grandes que las moléculas comunes, pero no tan grandes como para que los componentes de la mezcla se separen bajo la influencia de la gravedad. A estos tipos intermedios de dispersiones o suspensiones se les llama **dispersiones coloidales**, o simplemente **coloides**. Los coloides forman la línea divisoria entre las disoluciones y las mezclas heterogéneas. Al igual que las disoluciones, los coloides pueden ser gases, líquidos o sólidos. En la tabla 13.6 ▶.

TABLA 13.6 ■ Tipos de coloides

Fase del coloide	Sustancia dispersa (como soluto)	Sustancia dispersora (como disolvente)	Tipo de coloide	Ejemplo
Gas	Gas	Gas	—	Ninguno (todas son disoluciones)
Gas	Gas	Líquido	Aerosol	Niebla
Gas	Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsión	Leche
Líquido	Líquido	Sólido	Sol	Pintura
Sólido	Sólido	Gas	Espuma sólida	Malvavisco
Sólido	Sólido	Líquido	Emulsión sólida	Mantequilla
Sólido	Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidrio rubí

El tamaño de las partículas dispersas se utiliza para clasificar una mezcla como un coloide. El diámetro de las partículas coloidales tiene una variación de 5 a 1000 nm aproximadamente. Las partículas del soluto son más pequeñas. La partícula coloidal podría consistir en muchos átomos, iones, moléculas o incluso ser una sola molécula gigante. Por ejemplo, la molécula de hemoglobina, la cual transporta el oxígeno en la sangre, tiene dimensiones moleculares de $65 \text{ \AA} \times 55 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ y una masa molar de 64,500 g/mol.

Aunque las partículas coloidales pueden ser tan pequeñas que la dispersión pareciera uniforme incluso bajo un microscopio, son lo suficientemente grandes para dispersar la luz de manera muy efectiva. En consecuencia, la mayoría de los coloides tienen aspecto turbio u opaco a menos que estén muy diluidos (la leche homogeneizada es un coloide). Además, debido a que dispersan la luz, se puede ver un haz de luz que pasa a través de una suspensión coloidal, como muestra la figura 13.26 ►. La dispersión de la luz por las partículas coloidales, conocido como **efecto Tyndall**, hace posible ver el haz de luz de un automóvil sobre un camino polvoriento o la luz del sol a través del follaje del bosque [Figura 13.27(a) ▼]. No todas las longitudes de onda se dispersan con la misma magnitud. Como resultado, se pueden apreciar puestas de sol de color rojo brillante cuando éste se encuentra cerca del horizonte y el aire contiene polvo, humo u otras partículas de tamaño coloidal [Figura 13.27(b)].

Coloides hidrofílicos e hidrofóbicos

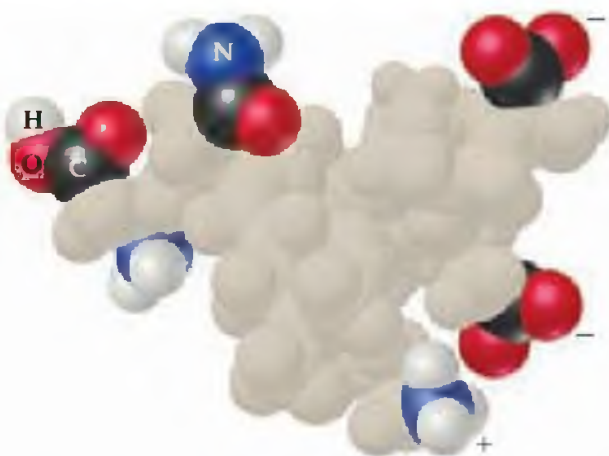
Los coloides más importantes son aquellos en los cuales el medio de dispersión es el agua. Estos coloides puede ser **hidrofílicos** (afines con el agua) o **hidrofóbicos** (sin afinidad con el agua). Los coloides hidrofílicos son en su mayoría como las disoluciones que explicamos antes. En el cuerpo humano, las moléculas demasiado grandes que forman sustancias tan importantes como las enzimas y los anticuerpos se mantienen en suspensión por la interacción con las moléculas de agua circundantes. Las moléculas se pliegan de tal forma que los grupos hidrofóbicos se mantienen apartados de las moléculas de agua, en el “interior” de la molécula plegada,



▲ **Figura 13.26 Efecto Tyndall en el laboratorio.** El vaso de la izquierda contiene una suspensión coloidal; el de la derecha contiene una disolución. La trayectoria del haz a través de la suspensión coloidal es visible debido a que la luz se dispersa por las partículas coloidales. La luz no se dispersa por las moléculas individuales del soluto en la disolución.



◀ **Figura 13.27 Efecto Tyndall en la naturaleza.** (a) Dispersión de la luz del sol por partículas coloidales en el aire brumoso de un bosque. (b) La dispersión de luz por partículas de humo o polvo produce una puesta de sol de color rojo brillante.

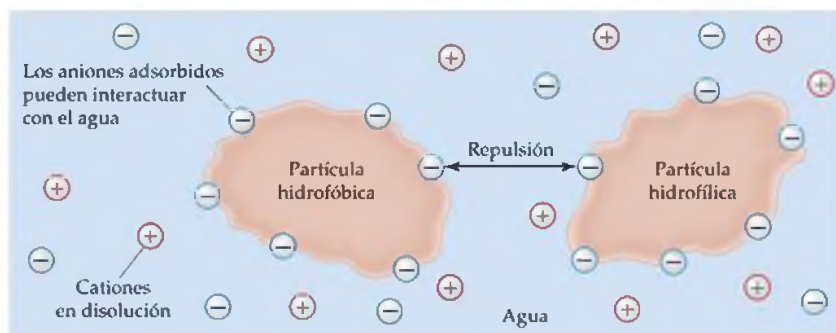


▲ **Figura 13.28 Coloides hidrofílicos.** Ejemplos de grupos hidrofílicos en la superficie de una molécula gigante (macromolécula) que ayuda a mantener a la molécula suspendida en el agua.

mientras que los grupos hidrofílicos polares se encuentran en la superficie, e interactúan con las moléculas de agua. Por lo general, estos grupos hidrofílicos contienen oxígeno y nitrógeno y a menudo tienen carga. En la figura 13.28 ◀ aparecen algunos ejemplos.

Los coloides hidrofóbicos se pueden preparar en agua sólo si se estabilizan de alguna manera. De lo contrario, su natural falta de afinidad con el agua ocasiona que se separen de ella. Los coloides hidrofóbicos se pueden estabilizar mediante la adsorción de iones sobre su superficie, como muestra la figura 13.29 ▼. (La *adsorción* significa adherencia a una superficie. Es diferente a la *absorción*, lo que significa pasar hacia el interior, como cuando una esponja absorbe agua). Estos iones adsorbidos pueden interactuar con el agua y de esta manera estabilizar al coloide. Al mismo tiempo, la repulsión mutua entre las partículas del coloide con los iones adsorbidos de la misma carga evita la colisión de las partículas y que se hagan más grandes.

Los coloides hidrofóbicos pueden además estabilizarse mediante la presencia de grupos hidrofílicos en sus superficies. Por ejemplo, las gotas pequeñas de aceite son hidrofóbicas, de modo que no permanecen suspendidas en el agua: se agregan y forman un aceite resbaladizo en la superficie del agua. El estearato de sodio (Figura 13.30 ◀), o cualquier sustancia similar que tenga un extremo que sea hidrofílico (polar, o cargado) y uno que sea hidrofóbico (no polar), estabilizará una suspensión de aceite en agua. La estabilización resulta de la interacción de los extremos hidrofóbicos de los iones estearato con la gota de aceite y los extremos hidrofílicos con el agua, como muestra la figura 13.31 ▶.



▲ **Figura 13.29 Coloides hidrofóbicos.** Ilustración esquemática de la manera en que los iones adsorbidos estabilizan un coloide hidrofóbico en agua.



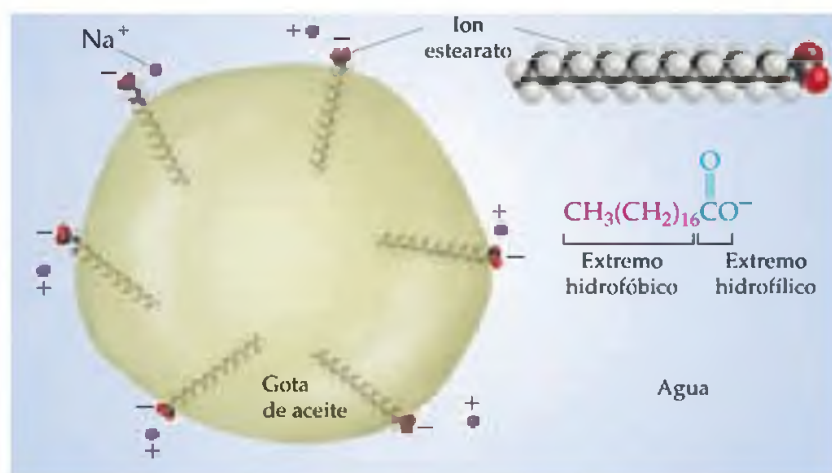
Estearato de sodio

▲ **Figura 13.30 Estearato de sodio.**

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué las gotas de aceite emulsificadas con el estearato de sodio no se coagularon para formar gotas de aceite más grandes?

La estabilización de los coloides tiene una aplicación interesante en nuestro propio sistema digestivo. Cuando las grasas de nuestra dieta llegan al intestino delgado, una hormona provoca que la vesícula biliar excrete un fluido llamado bilis. Entre los componentes de la bilis existen compuestos que tienen estructuras químicas similares al estearato de sodio; es decir, tienen un extremo hidrofílico (polar) y un extremo hidrofóbico (no polar). Estos compuestos emulsifican las grasas presentes en el intestino y de esta manera permiten la digestión y la absorción de las vitaminas solubles en la grasa a través de las paredes intestinales. El término *emulsificar* significa "formar una emulsión", una suspensión de un líquido dentro de otro. Por ejemplo, como en la leche (Tabla 13.6). A la sustancia que ayuda en la formación de una emulsión se le llama agente emulsificante. Si lee las etiquetas de los alimentos y de otros materiales, encontrará que existen una variedad de sustancias químicas que se utilizan como agentes emulsificantes. Por lo general estas sustancias tienen un extremo hidrofílico y un extremo hidrofóbico.



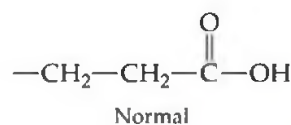
◀ **Figura 13.31** Estabilización de una emulsión de aceite en agua mediante iones estearato.

La química y la vida

ANEMIA DREPANOCÍTICA

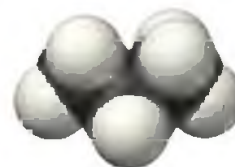
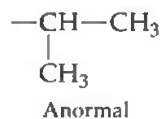
Nuestra sangre contiene una proteína compleja llamada *hemoglobina* que transporta el oxígeno desde los pulmones hacia otras partes de nuestro cuerpo. En la enfermedad genética conocida como *anemia drepanocítica*, las moléculas de hemoglobina son anormales y tienen una solubilidad menor, específicamente en su forma no oxigenada. Como consecuencia, hasta un 85% de la hemoglobina en los glóbulos rojos se cristaliza y se separa de la disolución.

La causa de la insolubilidad de la hemoglobina en la anemia drepanocítica es un cambio estructural en una parte de la cadena lateral de un aminoácido. Las moléculas normales de hemoglobina tienen un aminoácido en la estructura que tiene la siguiente cadena lateral que se proyecta hacia afuera del cuerpo principal de la molécula:



Normal

Esta cadena lateral termina en un grupo polar, el cual contribuye a la solubilidad de la molécula de hemoglobina en agua. En las moléculas de hemoglobina de las personas que padecen de anemia drepanocítica, la cadena lateral es de un tipo diferente:



Anormal

Este grupo de átomos anormal es no polar (hidrofóbico) y su presencia da lugar a la agregación de esta forma defectuosa de la hemoglobina dentro de partículas demasiado grandes como para permanecer suspendidas en los fluidos biológicos. Esto también provoca la distorsión de las células hasta darles una forma de hoz (células falciformes), como muestra la figura 13.32 ▼. Las células en forma de hoz tienden a obstruir los capilares, lo que causa dolor intenso, debilidad física y el deterioro gradual de los órganos vitales. La enfermedad es hereditaria y si ambos padres llevan los genes portadores, es muy probable que sus hijos sólo tendrán hemoglobina anormal.



◀ **Figura 13.32** Células de glóbulos rojos normales y en forma de hoz. Las células de glóbulos rojos normales son de aproximadamente 1×10^{-3} mm de diámetro.

Eliminación de las partículas coloidales

Con frecuencia se deben eliminar las partículas coloidales de un medio dispersor, como en la eliminación del humo de las chimeneas industriales o de la mantequilla de la leche. Debido a que las partículas coloidales son tan pequeñas, no se pueden separar mediante la filtración simple. En vez de lo anterior, las partículas coloidales se deben hacer más grandes mediante un proceso llamado *coagulación*. Entonces las partículas más grandes obtenidas se pueden separar por filtración o sólo permitirles que se sedimenten para separarse del medio dispersor.

El calentamiento o agregar un electrolito a la mezcla puede causar la coagulación. Al calentar la dispersión coloidal se incrementa el movimiento de las partículas y por lo tanto el número de colisiones. Las partículas crecen en tamaño al permanecer juntas después de colisionar. La adición de electrolitos neutraliza las cargas superficiales de las partículas, eliminando así las repulsiones electrostáticas que evitan que se aglomeren. Por ejemplo, cuando los ríos desembocan en los océanos u otros cuerpos de agua salada, la arcilla suspendida en el río se deposita como un delta cuando se mezcla con los electrolitos en el agua salada.

Las membranas semipermeables se pueden utilizar también para separar los iones de las partículas coloidales debido a que los iones pueden pasar a través de la membrana pero las partículas coloidales no. A este tipo de separación se le conoce como *diálisis* y se utiliza para purificar la sangre mediante máquinas de riñón artificial. Por lo general, nuestros riñones eliminan de la sangre los productos de desecho del metabolismo. En una máquina de riñón artificial, la sangre circula a través del tubo de diálisis inmerso en una disolución lavadora. La disolución lavadora contiene las mismas concentraciones y tipos de iones de la sangre, pero no tiene las moléculas y los iones de los productos de desecho. Por lo tanto, se lleva a cabo la diálisis de los desechos hacia fuera de la sangre, pero los iones y las partículas coloidales grandes como las proteínas no lo hacen.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Una disolución de 0.100 L se prepara disolviendo 0.441 g de $\text{CaCl}_2(s)$ en agua. (a) Calcule la presión osmótica de esta disolución a 27°C , asuma que está completamente disociada en sus iones componentes. (b) La presión osmótica medida de esta disolución es igual a 2.56 atm a 27°C . Explique por qué es menor que el valor calculado en el inciso (a) y calcule el factor de van't Hoff, i , para el soluto en esta disolución (vea el recuadro “Un panorama detallado” acerca de las propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos en la sección 13.5). (c) La entalpía de la disolución para el CaCl_2 es $\Delta H = -81.3 \text{ kJ/mol}$. Si la temperatura final de la disolución es 27.0°C , ¿cuál es su temperatura inicial? (Asuma que la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL y que su calor específico es de $4.18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ y que la disolución no libera calor hacia el entorno).

SOLUCIÓN

(a) La presión osmótica está dada por la ecuación 13.13, $\Pi = MRT$. Sabemos que la temperatura es, $T = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$ y que la constante de los gases, $R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$. Podemos calcular la molaridad de la disolución a partir de la masa de CaCl_2 y el volumen de la disolución:

$$\text{Molaridad} = \left(\frac{0.441 \text{ g CaCl}_2}{0.100 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{111.0 \text{ g CaCl}_2} \right) = 0.0397 \text{ mol CaCl}_2/\text{L}$$

Los compuestos iónicos solubles son electrolitos fuertes.  (Secciones 4.1 y 4.3) De esta manera, el CaCl_2 consiste de cationes metálicos (Ca^{2+}) y de aniones no metálicos (Cl^-). Cuando está completamente disociado, cada unidad de CaCl_2 forma tres iones (un Ca^{2+} y dos Cl^-). Entonces, la concentración total de iones en la disolución es $(3)(0.0397 \text{ M}) = 0.119 \text{ M}$ y la presión osmótica calculada es

$$\Pi = MRT = (0.119 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300 \text{ K}) = 2.93 \text{ atm}$$

(b) Los valores reales de las propiedades coligativas de los electrolitos son menores que los calculados, debido a que las interacciones electrostáticas entre los iones limitan sus movimientos independientes. En este caso, el factor de van't Hoff, el cual mide el grado en el que los electrolitos en realidad se disocian en iones, está dado por

$$i = \frac{\Pi(\text{medida})}{\Pi(\text{calculada para el no electrolito})}$$

$$= \frac{2.56 \text{ atm}}{(0.0397 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(300 \text{ K})} = 2.62$$

Así, la disolución se comporta como si el CaCl_2 se hubiera disociado en 2.62 partículas, en lugar del ideal 3.

(c) Si la disolución es 0.0397 M en CaCl_2 y tiene un volumen total de 0.100 L, el número de moles de soluto es $(0.100 \text{ L})(0.0397 \text{ mol/L}) = 0.00397 \text{ mol}$. De este modo, la cantidad de calor generado al formarse la disolución es $(0.00397 \text{ mol})(-81.3 \text{ kJ/mol}) = -0.323 \text{ kJ}$. La disolución absorbe este calor, lo que ocasiona que su temperatura aumente. La relación entre el cambio de temperatura y el calor está dada por la ecuación 5.22:

$$q = (\text{calor específico})(\text{gramos})(\Delta T)$$

El calor absorbido por la disolución es $q = +0.323 \text{ kJ} = 323 \text{ J}$. La masa de 0.100 L de disolución es $(100 \text{ mL})(1.00 \text{ g/mL}) = 100 \text{ g}$ (con 3 cifras significativas). Por lo tanto, el cambio de temperatura es

$$\Delta T = \frac{q}{(\text{calor específico de la disolución})(\text{gramos de disolución})}$$

$$= \frac{323 \text{ J}}{(4.18 \text{ J/g-K})(100 \text{ g})} = 0.773 \text{ K}$$

Un kelvin tiene la misma magnitud que un grado Celsius. $\Rightarrow$ (Sección 1.4) Como la temperatura de la disolución aumenta en 0.773 °C, la temperatura inicial era 27.0 °C - 0.773 °C = 26.2 °C.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 13.1 Las disoluciones se forman cuando una sustancia se dispersa de manera uniforme a través de otra. A la interacción de atracción de las moléculas de disolvente con el soluto se le llama **solvatación**. Cuando el disolvente es agua, a la interacción se le llama **hidratación**. La disolución de las sustancias iónicas en agua se promueve por la hidratación de iones separados mediante las moléculas polares de agua. El cambio de entalpía general respecto a la formación de una disolución podría ser positivo o negativo. La formación de una disolución se ve favorecida tanto por un cambio de entalpía negativo (proceso exotérmico) como por un aumento de la dispersión en el espacio de los componentes de la disolución que corresponde a un cambio de **entropía** positivo.

Sección 13.2 El equilibrio entre una disolución saturada y un soluto no disuelto es dinámico; el proceso de disolución y el proceso inverso, **crystalización**, ocurren de manera simultánea. En una disolución en equilibrio con el soluto no disuelto, los dos procesos ocurren a velocidades iguales, lo que genera una disolución **saturada**. Si hay menos soluto presente del necesario para saturar la disolución, la disolución es **no saturada**. Cuando la concentración del soluto es mayor que el valor de la concentración de equilibrio, la disolución está **sobresaturada**. Ésta es una condición inestable y habrá separación de soluto de la disolución si el proceso se

inicia mediante un cristal semilla de soluto. La cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada a cualquier temperatura en particular es la **solubilidad** de ese soluto a esa temperatura.

Sección 13.3 La solubilidad de una sustancia en otra depende de la tendencia de los sistemas a hacerse más aleatorios, al hacerse más dispersos en el espacio y en las energías intermoleculares relativas soluto-soluto y disolvente-disolvente, comparadas con las interacciones soluto-disolvente. Los solutos iónicos y polares tienden a disolverse en disolventes polares y los solutos no polares tienden a disolverse en disolventes no polares ("sustancias similares disuelven sustancias similares"). Los líquidos que se mezclan en todas las proporciones son **miscibles**; aquellos que no se disuelven de manera significativa unos en otros son **inmiscibles**. Con frecuencia, las interacciones por puente de hidrógeno entre el soluto y el disolvente desempeñan una función importante para la determinación de la solubilidad; por ejemplo, el etanol y el agua, cuyas moléculas forman enlaces por puente de hidrógeno entre sí, son miscibles. Por lo general, las solubilidades de los gases en un líquido son proporcionales a la presión del gas sobre la disolución, como lo expresa la **ley de Henry**: $S_g = kP_g$. Las solubilidades de la mayoría de los solutos en agua aumentan a medida que

la temperatura de la disolución aumenta. Por el contrario, por lo general las solubilidades de los gases en agua disminuyen cuando la temperatura aumenta.

Sección 13.4 Las concentraciones de disoluciones pueden expresarse de manera cuantitativa mediante diversas medidas, incluyendo el **porcentaje de masa** [(masa del soluto/masa de la disolución) $\times 10^2$], **partes por millón (ppm)** [(masa del soluto/masa de la disolución) $\times 10^6$], **partes por billón (millardo) (ppb)** [(masa del soluto/masa de la disolución) $\times 10^9$] y la **fracción molar** [moles de soluto/(moles de soluto + moles de disolvente)]. La **molaridad, M** , se define como moles de soluto por litro de disolución; la **molalidad, m** , se define como moles de soluto por kg de disolvente. La molaridad se puede convertir a éstas otras unidades de concentración si se conoce la densidad de la disolución.

Sección 13.5 Una propiedad física de una disolución que depende de la concentración de las partículas de soluto presentes, sin importar la naturaleza del soluto, es una **propiedad coligativa**. Las propiedades coligativas incluyen la disminución de la presión de vapor, la disminución del punto de congelación, la elevación del punto de ebullición y la presión osmótica. La **ley de Raoult** expresa la disminución de la presión de vapor. Una **disolución ideal** cumple la ley de Raoult. Las diferencias en las fuerzas intermoleculares entre un disolvente-soluto al compararlas con las de disolvente-disolvente y soluto-soluto son la causa de que muchas disoluciones se alejen del comportamiento ideal.

Una disolución que contiene un soluto no volátil posee un punto de ebullición más alto que el disolvente puro. La **constante molal de elevación del punto de ebullición, K_b** , representa el aumento en el punto de ebullición para una disolución 1 m de partículas de soluto al compararlas con el disolvente puro. De manera similar, la **constante molal de disminución del punto de congelación, K_f** , mide la disminución del punto de congelación de una disolución para una disolución 1 m de las partículas de soluto. Los cambios de temperatura están dados por las ecuaciones $\Delta T_b = K_b m$ y

$\Delta T_f = K_f m$. Cuando el NaCl se disuelve en agua, se forman dos moléculas de partículas del soluto para cada mol de sal disuelta. De esta manera el punto de ebullición o el punto de congelación aumentan o disminuyen, respectivamente, aproximadamente al doble que en el caso de una disolución de no electrolito con la misma concentración. Consideraciones similares aplican a otros electrolitos fuertes.

Ósmosis es el movimiento de las moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable desde una disolución menos concentrada a una disolución más concentrada. Este movimiento neto de disolvente genera una **presión osmótica, Π** la cual se puede medir en unidades de presión de gas, como atm (atmósferas). Al comparar la presión osmótica de una disolución con un disolvente puro es proporcional a la molaridad de la disolución: $\Pi = MRT$. La ósmosis es un proceso muy importante en los sistemas vivos, en los cuales las paredes de las células actúan como membranas semipermeables, permitiendo el paso del agua, pero restringiendo el paso de componentes iónicos y macromoleculares.

Sección 13.6 Las partículas que son grandes en la escala molecular pero lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas de manera indefinida en un sistema disolvente forman **coloides**, o **dispersiones coloidales**. Los coloides, que son intermedios entre las disoluciones y las mezclas heterogéneas, tienen muchas aplicaciones prácticas. Una propiedad física útil de los coloides, la dispersión de la luz visible, es conocida como el **efecto Tyndall**. Los coloides acuosos se clasifican en **hidrofílicos** o **hidrofóbicos**. Los coloides hidrofílicos son comunes en los organismos vivos, en los cuales agregados moleculares grandes (enzimas, anticuerpos) permanecen suspendidos debido a que tienen muchos grupos atómicos polares, o cargados en sus superficies que interactúan con el agua. Los coloides hidrofóbicos, como las gotas pequeñas de aceite, pueden permanecer suspendidos a través de la adsorción de partículas cargadas en sus superficies.

HABILIDADES CLAVE

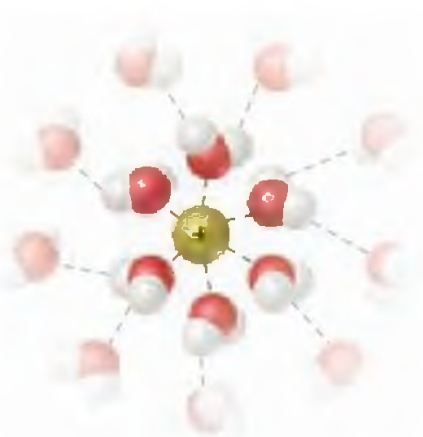
- Comprender cómo los cambios de entalpía y de entropía afectan la formación de disoluciones.
- Comprender la relación entre las fuerzas intermoleculares y la solubilidad, incluyendo el uso de la regla “sustancias similares disuelven sustancias similares”.
- Describir el efecto de la temperatura en la solubilidad de los sólidos y de los gases.
- Describir la relación entre la presión parcial de un gas y su solubilidad.
- Poder calcular la concentración de una disolución en términos de molaridad, molalidad, fracción molar, composición porcentual y partes por millón y poder hacer interconversión entre ellas.
- Describir qué es una propiedad coligativa y explicar la diferencia entre los efectos de los no electrolitos y los electrolitos en las propiedades coligativas.
- Poder calcular la presión de vapor de un disolvente sobre una disolución.
- Poder calcular la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación de una disolución.
- Poder calcular la presión osmótica de una disolución.

ECUACIONES CLAVE

- $S_g = kP_g$ [13.4] Ley de Henry, relaciona la solubilidad de un gas con la presión parcial
- % en masa del componente = $\frac{\text{masa del componente en la disolución}}{\text{masa total de la disolución}} \times 100$ [13.5] Define la concentración en términos del porcentaje en masa
- ppm del componente = $\frac{\text{masa del componente en la disolución}}{\text{masa total de la disolución}} \times 10^6$ [13.6] Define la concentración en términos de partes por millón (ppm)
- Fracción molar del componente = $\frac{\text{moles del componente}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$ [13.7] Define la concentración en términos de fracción molar
- Molaridad = $\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$ [13.8] Define la concentración en términos de molaridad
- Molalidad = $\frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}}$ [13.9] Define la concentración en términos de molalidad
- $P_A = X_A P_A^\circ$ [13.10] Ley de Raoult, calcula la presión de vapor del disolvente sobre una disolución
- $\Delta T_b = K_b m$ [13.11] Calcula la elevación del punto de ebullición de una disolución
- $\Delta T_f = K_f m$ [13.12] Calcula la disminución del punto de congelación de una disolución
- $\Pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = MRT$ [13.13] Calcula la presión osmótica de una disolución

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

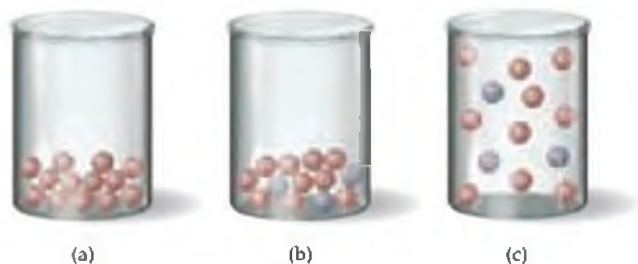
13.1 La figura siguiente muestra la interacción de un catión con moléculas de agua circundantes.



¿La energía de la interacción ion-disolvente será mayor para Na^+ o para Li^+ ? Explique su respuesta. [Sección 13.1]

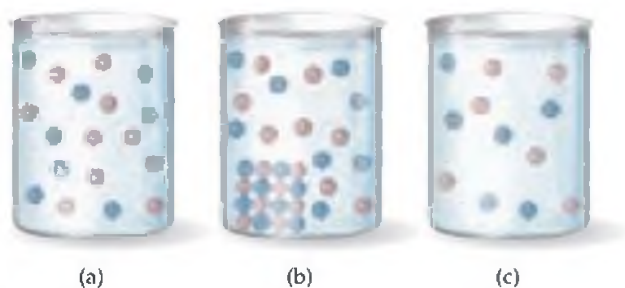
13.2 ¿Por qué las sustancias iónicas con energías de red mayores tienden a ser menos solubles en agua que aquellas con energías de red menores? [Sección 13.1]

13.3 Clasifique el contenido de los siguientes contenedores en orden de entropía creciente. [Sección 13.1]



13.4 Una cantidad de sólido de color rosa a la izquierda, en la figura 13.8 se coloca en un horno y se pone a calentar por un tiempo. Lentamente se torna de rosa a un color azul profundo como el sólido de la derecha. ¿Qué ocurrió? [Sección 13.1]

13.5 ¿Cuál de las siguientes es la mejor presentación de una disolución saturada? Explique su respuesta. [Sección 13.2]



13.6 La solubilidad del Xe en agua a 20 °C es de aproximadamente $5 \times 10^{-3} M$. Compare ésta con las solubilidades del Ar y del Kr en agua (Tabla 13.2) y explique qué propiedades de los átomos de gas raro explican la variación en la solubilidad. [Sección 13.3]

13.7 En la siguiente figura aparecen las estructuras de las vitaminas E y B₆. Prediga cuál es más soluble en agua y cuál es más soluble en grasa. Explique su respuesta. [Sección 13.3]



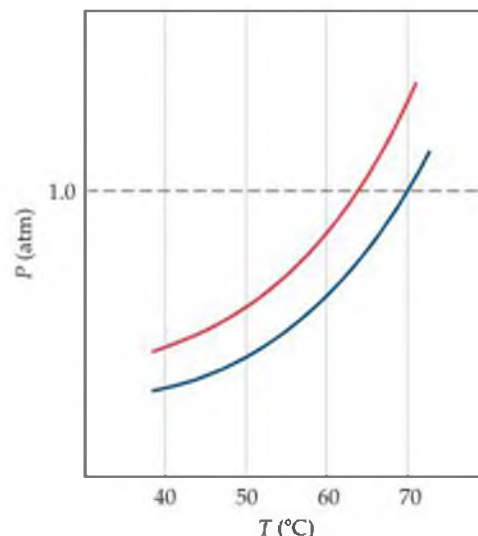
13.8 Si desea preparar una disolución de CO en agua a 25 °C en la cual la concentración de CO es de 2.5 mM, ¿qué presión de CO necesitará utilizar? (Vea la figura 13.18). [Sección 13.3]

13.9 La siguiente figura muestra dos frascos volumétricos idénticos que contienen la misma disolución a temperaturas diferentes:

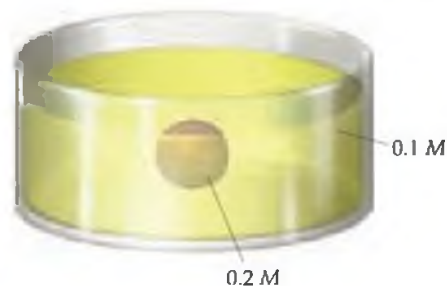
- (a) ¿Cambia la molaridad de la disolución con el cambio de temperatura? Explique su respuesta.
 (b) ¿Cambia la molalidad de la disolución con el cambio de temperatura? Explique su respuesta. [Sección 13.4]



13.10 El diagrama siguiente muestra las curvas de presión de vapor de un disolvente volátil y una disolución de dicho disolvente que contiene un soluto no volátil. (a) ¿Qué línea representa a la disolución? (b) ¿Cuáles son los puntos de ebullición normales para el disolvente y la disolución? [Sección 13.5]

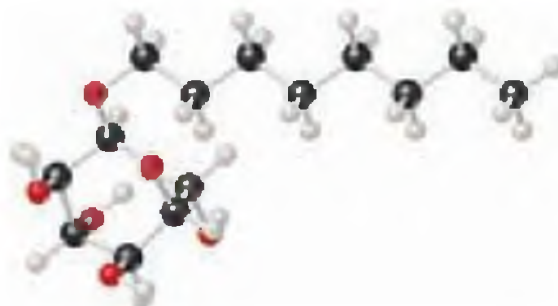


13.11 Suponga que tiene un globo hecho con alguna membrana semipermeable altamente flexible. El globo se llena por completo con una disolución 0.2 M de algún soluto y se sumerge en una disolución 0.1 M del mismo soluto:



En un principio, el volumen de la disolución en el globo es de 0.25 L. Asuma que el volumen fuera de la membrana semipermeable es grande, como aparece en la figura, ¿qué esperarías respecto al volumen de la disolución dentro del globo una vez que el sistema está en equilibrio a través de la ósmosis? [Sección 13.5]

13.12 La molécula de *n*-octylglucósido, que aparece a continuación, se emplea mucho en investigaciones bioquímicas como detergente no iónico para “solubilizar” moléculas de proteínas hidrofóbicas grandes. ¿Qué características de esta molécula son importantes para que se utilice de esta manera? [Sección 13.6]



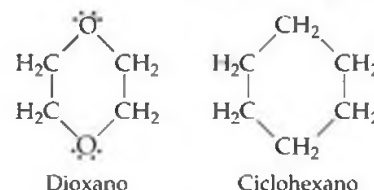
EJERCICIOS

El proceso de disolución

- 13.13** Por lo general, las fuerzas de atracción intermolecular entre un disolvente y las partículas de un soluto deben ser comparables o más grandes que en las interacciones soluto-soluto para que ocurra una solubilidad significativa. Explique esta afirmación en términos de los aspectos energéticos generales durante la formación de las disoluciones.
- 13.14** (a) Considerando los aspectos energéticos en las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente, explique por qué el NaCl se disuelve en agua pero no en benceno (C_6H_6). (b) ¿Cuáles son los factores que hacen que un catión esté muy hidratado?
- 13.15** Indique el tipo de interacción soluto-disolvente (Sección 11.2) que debería ser el más importante en cada una de las siguientes disoluciones: (a) CCl_4 en benceno (C_6H_6), (b) metanol (CH_3OH) en agua, (c) KBr en agua, (d) HCl en acetonitrilo (CH_3CN).
- 13.16** Indique el tipo principal de interacción soluto-disolvente en cada una de las siguientes disoluciones y clasifique las disoluciones de la interacción soluto-disolvente más débil a la más fuerte: (a) KCl en agua, (b) CH_2Cl_2 en benceno (C_6H_6), (c) metanol (CH_3OH) en agua.
- 13.17** (a) En la ecuación 13.1, ¿cuál de los términos de la energía para la disolución de un sólido correspondería a la energía de red? (b) ¿Qué términos de energía en esta ecuación son siempre exotérmicos?
- 13.18** El diagrama esquemático del proceso de disolución como la suma neta de los tres pasos en la figura 13.4 no muestra las magnitudes relativas de los tres componentes debido a que estos variarán de un caso a otro. Para la disolución de NH_4NO_3 en agua, ¿cuál de los tres cambios de entalpía esperaría que sea más pequeño que los otros dos? Explique su respuesta.
- 13.19** Cuando dos líquidos orgánicos no polares como el hexano (C_6H_{14}) y el heptano (C_7H_{16}) se mezclan, el cambio de entalpía que ocurre es por lo general bastante pequeño. (a) Utilice el diagrama de energía en la figura 13.4 para explicar por qué. (b) Dado que $\Delta H_{soln} \approx 0$, explique por qué el hexano y el heptano forman una disolución de manera espontánea.
- 13.20** La entalpía de una disolución de KBr en agua es aproximadamente de +198 kJ/mol. No obstante, la solubilidad del KBr en agua es relativamente alta. ¿Por qué el proceso de disolución ocurre aun cuando es endotérmico?

Disoluciones saturadas; factores que afectan la solubilidad

- 13.21** La solubilidad del $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en agua es de 208 g por 100 g de agua a 15 °C. Una disolución de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en agua a 35 °C se forma al disolver 324 g en 100 g de agua. Cuando esta disolución se enfría lentamente a 15 °C, no forma precipitado. (a) ¿Qué término describe esta disolución? (b) ¿Qué acción deberá usted tomar para iniciar la cristalización? Utilice procesos de nivel molecular para explicar la manera en que funciona su procedimiento sugerido.
- 13.22** La solubilidad del $MnSO_4 \cdot H_2O$ en agua a 20 °C es de 70 g por 100 mL de agua. (a) ¿Es una disolución 1.22 M de $MnSO_4 \cdot H_2O$ en agua a 20 °C, saturada, sobresaturada o no saturada? (b) Dada una disolución de $MnSO_4 \cdot H_2O$ con una concentración desconocida, ¿qué experimento podría realizar para determinar si la disolución nueva es saturada, supersaturada o no saturada?
- 13.23** Al hacer referencia a la figura 13.17, determine si la adición de 40.0 g de cada uno de los siguientes sólidos iónicos a 100 g de agua a 40 °C producirá una disolución saturada: (a) $NaNO_3$, (b) KCl, (c) $K_2Cr_2O_7$, (d) $Pb(NO_3)_2$.
- 13.24** Al hacer referencia a la figura 13.17, determine la masa de cada una de las sales siguientes requerida para formar una disolución saturada en 250 g de agua a 30 °C: (a) $KClO_3$, (b) $Pb(NO_3)_2$, (c) $Ca_2(SO_4)_3$.
- 13.25** El agua y el glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$, son miscibles en todas proporciones. ¿Qué significa esto? ¿Cómo contribuyen los grupos OH de la molécula de alcohol a esta miscibilidad?
- 13.26** El aceite y el agua no son miscibles. ¿Qué significa esto? Explique en términos de las características estructurales de sus moléculas respectivas y las fuerzas entre ellas.
- 13.27** (a) ¿Esperaría que el ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, sea más soluble en agua, o en tetracloruro de carbono? Explique su respuesta. (b) ¿Cuál espera que sea más soluble en agua, el ciclohexano o el dioxano? Explique su respuesta.



- 13.28** Considere una serie de ácidos carboxílicos cuya fórmula general es $CH_3(CH_2)_nCOOH$. ¿Cómo espera que cambie la solubilidad de estos compuestos en agua y en hexano al incrementarse n ? Explique su respuesta.
- 13.29** ¿Cuál de los siguientes compuestos en cada par es probable que sea más soluble en el hexano, C_6H_{14} : (a) CCl_4 o $CaCl_2$; (b) benceno (C_6H_6) o glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$; (c) ácido octanoico, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, o ácido acético, CH_3COOH . Explique su respuesta en cada caso.
- 13.30** ¿Cuál de los siguientes compuestos en cada par es probable que sea más soluble en agua: (a) ciclohexano (C_6H_{12}) o glucosa ($C_6H_{12}O_6$) (Figura 13.12); (b) ácido propanoico (CH_3CH_2COOH) o propionato de sodio (CH_3CH_2COONa); (c) HCl o cloruro de etilo (CH_3CH_2Cl). Explique su respuesta en cada caso.

- 13.31** (a) Explique por qué las bebidas carbonatadas se deben almacenar en recipientes sellados. (b) Una vez que la bebida se abre, ¿por qué mantiene mayor carbonatación cuando se refrigera que a temperatura ambiente?
- 13.32** Explique por qué la presión afecta la solubilidad del O_2 en el agua, pero no la solubilidad del $NaCl$ en el agua.

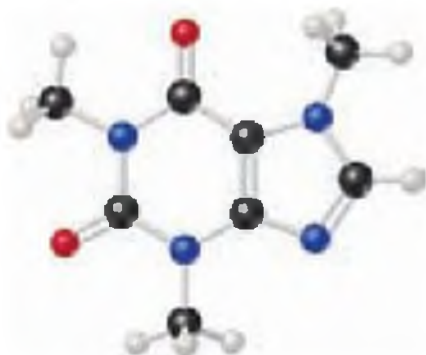
- 13.33** La constante de la ley de Henry para el gas helio en agua a $30^\circ C$ es $3.7 \times 10^{-4} M/atm$ y la constante para el N_2 a $30^\circ C$ es $6.0 \times 10^{-4} M/atm$. Si los dos gases están presentes a 1.5 atm de presión, calcule la solubilidad de cada gas.
- 13.34** La presión parcial del O_2 en el aire al nivel del mar es de 0.21 atm. Con el uso de los datos de la tabla 13.2 junto con la ley de Henry, calcule la concentración molar del O_2 en el agua de la superficie de un lago en la montaña saturado con aire a $20^\circ C$ y una presión atmosférica de 650 torr.

Concentración de disoluciones

- 13.35** (a) Calcule el porcentaje en masa del Na_2SO_4 en una disolución que contiene 10.6 g de Na_2SO_4 en 483 g de agua. (b) Una mena contiene 2.86 g de plata por ton de mena. ¿Cuál es la concentración de la plata en ppm?
- 13.36** (a) ¿Cuál es el porcentaje en masa del yodo (I_2) en una disolución que contiene 0.035 mol de I_2 en 115 g de CCl_4 ? (b) El agua de mar contiene 0.0079 g de Sr^{2+} por kilogramo de agua. ¿Cuál es la concentración de Sr^{2+} medida en ppm?
- 13.37** Se prepara una disolución que contiene 14.6 g de CH_3OH en 184 g de H_2O . Calcule (a) la fracción molar de CH_3OH , (b) el porcentaje en masa del CH_3OH , (c) la molalidad de CH_3OH .
- 13.38** Se prepara una disolución que contiene 25.5 g de fenol (C_6H_5OH) en 425 g de etanol (C_2H_5OH). Calcule (a) la fracción molar del fenol, (b) el porcentaje en masa del fenol, (c) la molalidad del fenol.
- 13.39** Calcule la molaridad de las siguientes disoluciones acuosas: (a) 0.540 g de $Mg(NO_3)_2$ en 250.0 mL de disolución, (b) 22.4 g de $LiClO_4 \cdot 3 H_2O$ en 125 mL de disolución, (c) 25.0 mL de HNO_3 3.50 M diluido a 0.250 L.
- 13.40** ¿Cuál es la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: (a) 15.0 g de $Al_2(SO_4)_3$ en 0.350 L de disolución, (b) 5.25 g de $Mn(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ en 175 mL de disolución, (c) 35.0 mL de H_2SO_4 9.00 M diluido a 0.500 L?
- 13.41** Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones: (a) 8.66 g de benceno (C_6H_6) disueltos en 23.6 g de tetracloruro de carbono (CCl_4), (b) 4.80 g de $NaCl$ disueltos en 0.350 L de agua.
- 13.42** (a) ¿Cuál es la molalidad de una disolución formada al disolver 1.25 moles de KCl en 16.0 moles de agua? (b) ¿Cuántos gramos de azufre (S_8) se deben disolver en 100.0 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) para preparar una disolución 0.12 m?
- 13.43** Una disolución de ácido sulfúrico que contiene 571.6 g de H_2SO_4 por litro de disolución tiene una densidad de $1.329 g/cm^3$. Calcule (a) el porcentaje en masa, (b) la fracción molar, (c) la molalidad, (d) la molaridad de H_2SO_4 en esta disolución.
- 13.44** El ácido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$) es una vitamina soluble en agua. Una disolución que contiene 80.5 g de ácido ascórbico disuelto en 210 g de agua tiene una densidad de $1.22 g/mL$ a $55^\circ C$. Calcule (a) el porcentaje en masa, (b) la fracción molar, (c) la molalidad, (d) la molaridad del ácido ascórbico en esta disolución.
- 13.45** La densidad del acetonitrilo (CH_3CN) es de $0.786 g/mL$ y la densidad del metanol (CH_3OH) es de $0.791 g/mL$. Se prepara una disolución al disolver 22.5 mL de CH_3OH en 98.7 mL de CH_3CN . (a) ¿Cuál es la fracción molar del metanol en la disolución? (b) ¿Cuál es la molalidad en la di-

- solución? (c) Asumiendo que los volúmenes son aditivos, ¿cuál es la molaridad del CH_3OH en la disolución?
- 13.46** La densidad del tolueno (C_7H_8) es de $0.867 g/mL$ y la densidad del tiofeno (C_4H_4S) es de $1.065 g/mL$. Se prepara una disolución al disolver 9.08 g de tiofeno en 250.0 mL de tolueno. (a) Calcule la fracción molar del tiofeno en la disolución. (b) Calcule la molalidad del tiofeno en la disolución. (c) Asumiendo que los volúmenes del soluto y del disolvente son aditivos, ¿cuál es la molaridad del tiofeno en la disolución?
- 13.47** Calcule el número de moles de soluto presente en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: (a) 600 mL de $SrBr_2$ 0.250 M, (b) 86.4 g de KCl 0.180 m, (c) 124.0 g de una disolución que tiene 6.45% de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en masa.
- 13.48** Calcule el número de moles de soluto presentes en cada una de las siguientes disoluciones: (a) 185 mL de HNO_3 (ac) 1.50 M, (b) 50.0 mg de una disolución acuosa que es 1.25 m de $NaCl$, (c) 75.0 g de una disolución acuosa que tiene 150% de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en masa.
- 13.49** Describa la manera en que prepararía cada una de las siguientes disoluciones acuosas, comenzando con el KBr sólido: (a) 0.75 L de KBr $1.5 \times 10^{-2} M$, (b) 125 g de KBr 0.180 m, (c) 1.85 L de una disolución que es 12% de KBr en masa (la densidad de la disolución es de $1.10 g/mL$), (d) una disolución de KBr 0.150 M que contiene justo el KBr suficiente para precipitar 16.0 g de $AgBr$ a partir de una disolución que contiene 0.480 mol de $AgNO_3$.
- 13.50** Describa la manera en que prepararía cada una de las siguientes disoluciones acuosas: (a) 1.50 L de disolución de $(NH_4)_2SO_4$ 0.110 M, comenzando con $(NH_4)_2SO_4$ sólido; (b) 120 g de una disolución que es 0.65 m en Na_2CO_3 , comenzando con el soluto sólido; (c) 1.20 L de una disolución que es 15.0% $Pb(NO_3)_2$ en masa (la densidad de la disolución es de $1.16 g/mL$), comenzando con el soluto sólido, (d) una disolución de HCl 0.50 M que neutraliza solamente 5.5 g de $Ba(OH)_2$ comenzando con HCl 6.0 M.
- 13.51** El ácido nítrico acuoso comercial tiene una densidad de $1.42 g/mL$ y es 16 M. Calcule el porcentaje de HNO_3 en masa de la disolución.
- 13.52** El amoníaco acuoso comercial concentrado, tiene 28% en masa de NH_3 y una densidad de $0.90 g/mL$. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución?
- 13.53** El latón es una aleación sustitucional que consiste de una disolución de cobre y zinc. Una muestra en particular de latón rojo que consiste en 80.0% de Cu y 20.0% de Zn en masa tiene una densidad de $8750 kg/m^3$. (a) ¿Cuál es la molalidad del Zn en la disolución sólida? (b) ¿Cuál es la molaridad del Zn en la disolución?

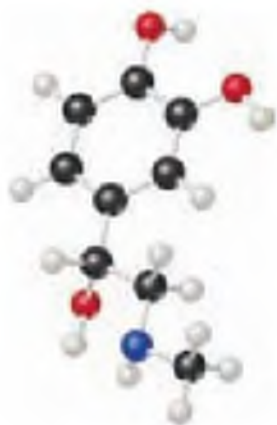
- 13.54** La cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) es un estimulante que se encuentra en el café y en el té. Si una disolución de cafeína en cloroformo ($CHCl_3$) como disolvente tiene una concentración de 0.0750 *m*, calcule (a) el porcentaje en masa de cafeína, (b) la fracción molar de cafeína.



Propiedades coligativas

- 13.57** Mencione cuatro propiedades de una disolución que dependan de la concentración total pero no del tipo de partícula o partículas presentes en el soluto. Escriba la expresión matemática que describa la manera en que estas propiedades dependen de la concentración.
- 13.58** ¿Cómo afecta el aumento de la concentración de un soluto no volátil en agua a las siguientes propiedades: (a) presión de vapor, (b) punto de congelación, (c) punto de ebullición, (d) presión osmótica?
- 13.59** Considere dos soluciones, una formada por la adición de 10 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a 1 L de agua y otra formada por la adición de 10 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 1 L de agua. ¿Las presiones de vapor sobre las dos disoluciones son las mismas? ¿Por qué sí o por qué no?
- 13.60** (a) ¿Qué es una *disolución ideal*? (b) La presión de vapor del agua pura a 60 °C es de 149 torr. La presión de vapor del agua sobre una disolución a 60 °C que contiene números iguales de moles de agua y de etilenglicol (un soluto no volátil) es de 67 torr. ¿Es una disolución ideal de acuerdo con la ley de Raoult? Explique su respuesta.
- 13.61** (a) Calcule la presión de vapor del agua sobre una disolución preparada mediante la adición de 22.5 g de lactosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 200.0 g de agua a 338 K (los datos respecto a la presión de vapor de agua aparecen en el apéndice B). (b) Calcule la masa del propilenglicol ($C_3H_8O_2$) que se debe adicionar a 0.340 kg de agua para reducir la presión de vapor a 2.88 torr a 40 °C.
- [13.62]** (a) Calcule la presión de vapor de agua sobre una disolución preparada al disolver 32.5 g de glicerina ($C_3H_8O_3$) en 125 g de agua a 343 K (la presión de vapor del agua aparece en el apéndice B). (b) Calcule la masa del etilenglicol ($C_2H_6O_2$) que se debe agregar a 1.00 kg de etanol (C_2H_5OH) para reducir su presión de vapor a 10.0 torr a 35 °C. La presión de vapor del etanol puro a 35 °C es de 1.00×10^2 torr.
- [13.63]** A 63.5 °C la presión de vapor del H_2O es de 175 torr y la del etanol (C_2H_5OH) es de 400 torr. Se prepara una disolución mezclando masas iguales de H_2O y C_2H_5OH . (a) ¿Cuál es la fracción molar de etanol en la disolución? (b) Asumiendo un comportamiento de disolución ideal, ¿cuál es la presión de vapor de la disolución a 63.5 °C? (c) ¿Cuál es la fracción molar del etanol en el vapor sobre la disolución?
- 13.55** Durante un ciclo típico de la respiración, la concentración de CO_2 en el aire expirado alcanza un pico de 4.6% en volumen. Calcule la presión parcial del CO_2 en este punto, asumiendo 1 atm de presión. ¿Cuál es la molaridad del CO_2 en el aire en este punto, asumiendo que la temperatura del cuerpo es de 37 °C?
- 13.56** Respirar aire que contiene 4.0% de CO_2 en volumen provoca la aceleración de la respiración, dolor de cabeza intermitente y náuseas, entre otros síntomas. ¿Cuál es la concentración de CO_2 en dicho aire en términos de (a) porcentaje molar, (b) molaridad, asumiendo 1 atm de presión y una temperatura corporal de 37 °C?
- [13.64]** A 20 °C la presión de vapor del benceno (C_6H_6) es de 75 torr y la del tolueno (C_7H_8) es de 22 torr. Asuma que el benceno y el tolueno forman una disolución ideal. (a) ¿Cuál es la composición en fracciones molares de una disolución que tiene una presión de vapor de 35 torr a 20 °C? (b) ¿Cuál es la fracción molar del benceno en el vapor sobre la disolución descrita en el inciso (a)?
- 13.65** (a) ¿Por qué una disolución acuosa de NaCl 0.10 *m* tiene un punto de ebullición más alto que una disolución acuosa de $C_6H_{12}O_6$ 0.10 *m*? (b) Calcule el punto de ebullición de cada disolución. (c) El punto de ebullición experimental de la disolución de NaCl es más bajo que el calculado, asumiendo que el NaCl está completamente disociado en la disolución. ¿Por qué se da esta situación?
- 13.66** Clasifique las siguientes disoluciones acuosas, cada una al 10% en masa en el soluto, en orden de punto de ebullición creciente: glucosa ($C_6H_{12}O_6$), sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), nitrato de sodio ($NaNO_3$).
- 13.67** Clasifique las siguientes disoluciones acuosas en orden de punto de ebullición creciente: glucosa 0.120 *m*, LiBr 0.050 *m*, $Zn(NO_3)_2$ 0.050 *m*.
- 13.68** Clasifique las siguientes disoluciones acuosas en orden de punto de congelación decreciente: glicerina ($C_3H_8O_3$) 0.040 *m*, KBr 0.020 *m*, fenol (C_6H_5OH) 0.030 *m*.
- 13.69** Mediante el uso de los datos de la tabla 13.4, calcule el punto de congelación y el punto de ebullición de cada una de las siguientes disoluciones: (a) glicerol ($C_3H_8O_3$) 0.22 *m* en etanol, (b) 0.240 mol de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 2.45 moles de cloroformo, (c) 2.04 g de KBr y 4.82 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 188 g de agua.
- 13.70** Mediante el uso de los datos de la tabla 13.4, calcule el punto de congelación y el punto de ebullición de cada una de las siguientes disoluciones: (a) glucosa 0.30 *m* en etanol, (b) 20.0 g de decano, $C_{10}H_{22}$, en 45.5 g de $CHCl_3$, (c) 0.45 mol de etilenglicol y 0.15 mol de KBr en 150 g de H_2O .

- 13.71** ¿Cuántos gramos de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) se deben adicionar a 1.00 kg de agua para producir una disolución que se congele a $-5.00\text{ }^\circ\text{C}$?
- 13.72** ¿Cuál es el punto de congelación de una disolución acuosa que hierve a $105.0\text{ }^\circ\text{C}$?
- 13.73** ¿Cuál es la presión osmótica formada por la disolución de 44.2 mg de aspirina ($C_9H_8O_4$) en 0.358 L de agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$?
- 13.74** El agua de mar contiene 3.4 g de sales por cada litro de disolución. Asumiendo que el soluto consiste por completo de NaCl (más del 90% es NaCl), calcule la presión osmótica del agua de mar a $20\text{ }^\circ\text{C}$.
- 13.75** La adrenalina es la hormona que dispara la liberación de moléculas de glucosa adicionales en momentos de tensión o de emergencia. Una disolución de 0.64 g de adrenalina en 36.0 g de CCl_4 eleva su punto de ebullición en $0.49\text{ }^\circ\text{C}$. ¿Concuerda la masa molar de la adrenalina calculada a partir de la elevación del punto de ebullición con la siguiente fórmula estructural?



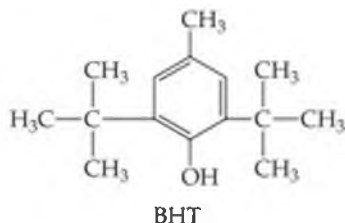
- 13.76** El alcohol laurílico se obtiene a partir del aceite de coco y se utiliza para fabricar detergentes. Una disolución de 5.00 g de alcohol laurílico en 0.100 kg de benceno se congela a $4.1\text{ }^\circ\text{C}$. ¿Cuál es la masa molar aproximada del alcohol laurílico?
- 13.77** La lisozima es una enzima que rompe las paredes celulares de las bacterias. Una disolución que contiene 0.150 g de esta enzima en 210 mL de disolución tiene una presión osmótica de 0.953 torr a $25\text{ }^\circ\text{C}$. ¿Cuál es la masa molar de la lisozima?
- 13.78** Una disolución acuosa diluida de un compuesto orgánico soluble en agua se forma disolviendo 2.35 g del compuesto en agua para formar 0.250 L de disolución. La disolución así preparada tiene una presión osmótica de 0.605 atm a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Asumiendo que el compuesto orgánico es no electrolito, ¿cuál es su masa molar?
- [13.79]** La presión osmótica medida de una disolución acuosa de $CaCl_2$ 0.010 M es de 0.674 atm a $25\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Calcule el factor de van't Hoff, i , para la disolución. (b) ¿Cuál sería el cambio en el valor de i a medida que la disolución se vuelve más concentrada? Explique su respuesta.
- [13.80]** De acuerdo con los datos de la tabla 13.5, ¿qué disolución disminuirá más el punto de congelación, una disolución de NaCl 0.030 m o una disolución de K_2SO_4 0.020 m? ¿Cómo explica la desviación de su comportamiento ideal y las diferencias observadas entre las dos sales?

Coloides

- 13.81** (a) ¿Por qué no existe un coloide en el cual tanto la sustancia dispersa como la sustancia dispersora sean gases? (b) Michael Faraday fue el primero que preparó coloides de color rojo rubí a partir de partículas de oro en agua que eran estables por tiempo indefinido.  (Sección 12.6) Para el ojo inexperto estos coloides de color brillante no se distinguen de las disoluciones. ¿Cómo podría determinar si una preparación con color determinada es una disolución o un coloide?
- 13.82** (a) Muchas proteínas que permanecen distribuidas de manera homogénea en agua tienen masas moleculares en el intervalo de 30,000 uma o mayores. ¿En qué casos es apropiado considerar tales suspensiones como coloides en lugar de disoluciones? Explique su respuesta. (b) ¿Cuál es el nombre general que se le da a la dispersión coloidal de un líquido dentro de otro? ¿Qué es un agente emulsificante?
- 13.83** Indique si cada uno de los siguientes coloides es hidrofílico o hidrofóbico: (a) mantequilla en leche homogeneizada, (b) hemoglobina en la sangre, (c) aceite vegetal en aderezo de ensalada, (d) partículas de oro coloidal en agua.
- 13.84** Explique cómo ayuda cada uno de los siguientes factores a determinar la estabilidad o inestabilidad de una dispersión coloidal: (a) la masa de la partícula, (b) el carácter hidrofóbico, (c) las cargas en las partículas coloidales.
- 13.85** Con frecuencia, las suspensiones coloidales de las proteínas, tales como la gelatina, se pueden separar en dos capas mediante la adición de una disolución de un electrolito. Dado que las moléculas de la proteína pueden portar cargas eléctricas en su superficie exterior, como aparece en la figura 13.28, ¿qué cree que sucedería si se agrega una disolución de electrolito?
- 13.86** Explique cómo (a) un jabón como el estearato de sodio estabiliza una dispersión coloidal de gotas de aceite en agua; (b) se cuaja la leche al agregársele un ácido.

EJERCICIOS ADICIONALES

- 13.87** El hidroxitolueno butilado (BHT) tiene la siguiente estructura molecular:



Se utiliza mucho como conservador en una variedad de alimentos, incluyendo los cereales secos. Según su estructura, ¿esperaría que el BHT sea más soluble en agua o en hexano (C_6H_{14})? Explique su respuesta.

- 13.88** Una disolución saturada de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se prepara al disolver azúcar de mesa en exceso dentro en un matraz con agua. Existen 50 g de cristales de sacarosa sin disolver en el fondo del matraz en contacto con la disolución saturada. El matraz se tapa y se guarda. Un año después aparece un solo cristal grande con masa de 50 g en el fondo del matraz. Explique de qué manera este experimento proporciona evidencia para un equilibrio dinámico entre la disolución saturada y el soluto no disuelto.
- 13.89** Los peces necesitan al menos 4 ppm de O_2 disuelto para sobrevivir. (a) ¿Cuál es la concentración en mol/L? (b) ¿Qué presión parcial de O_2 sobre el agua es necesaria para obtener esta concentración a $10^\circ C$? (La constante de la ley de Henry para el O_2 a esta temperatura es de 1.71×10^{-3} mol/L-atm).
- 13.90** La presencia del gas radiactivo radón (Rn) en agua de pozo obtenida de los mantos freáticos que están en depósitos rocosos presenta un posible riesgo para la salud en Estados Unidos. (a) Si asume que la solubilidad del radón en agua a 1 atm de presión del gas sobre el agua a $30^\circ C$ es de 7.27×10^{-3} M, ¿cuál es la constante de la ley de Henry para el radón en agua a esta temperatura? (b) Una muestra que consiste de varios gases contiene una fracción molar de radón de 3.5×10^{-6} . Este gas se agita a una presión total de 32 atm con agua a $30^\circ C$. Calcule la concentración molar del radón en agua.
- 13.91** La glucosa constituye aproximadamente un 0.10% en masa de la sangre humana. Calcule la concentración en (a) ppm, (b) molalidad. ¿Qué información adicional necesitaría para determinar la molaridad de la disolución?
- 13.92** La máxima concentración permisible de plomo en el agua potable es de 9.0 ppb. (a) Calcule la molaridad del plomo en una disolución de 9.0 ppb. ¿Qué suposición tuvo que hacer para poder realizar su cálculo? (b) ¿Cuántos gramos de plomo existen en una alberca que contienen 9.0 ppb de plomo en $60 m^3$ de agua?
- 13.93** El acetonitrilo (CH_3CN) es un disolvente orgánico polar que disuelve un gran número de solutos, incluyendo muchas sales. La densidad de una disolución de LiBr 1.80 M en acetonitrilo es de $0.826 g/cm^3$. Calcule la concentración de la disolución en (a) molalidad, (b) fracción molar de LiBr, (c) porcentaje en masa de CH_3CN .
- 13.94** Un producto de “calor enlatado” utilizado para calentar hornillos que mantiene la comida caliente en la mesa consiste de una mezcla homogénea de etanol (C_2H_5OH) y parafina que tiene una fórmula promedio $C_{24}H_{50}$. ¿Qué masa de C_2H_5OH se debe adicionar a 620 kg de parafina para formular la mezcla si la presión de vapor del etanol a $35^\circ C$ sobre la mezcla debe ser de 8 torr? La presión de vapor del etanol puro a $35^\circ C$ es de 100 torr.
- [13.95]** Dos vasos de precipitado se colocan en una caja sellada a $25^\circ C$. Un vaso de precipitado contiene 30.0 mL de una disolución acuosa 0.050 M de un no electrolito no volátil. El otro vaso de precipitado contiene 30.0 mL de una disolución acuosa de NaCl 0.035 M. El vapor de agua de las dos soluciones alcanza el equilibrio. (a) ¿En cuál de los vasos de precipitado se eleva el nivel de la disolución y en cuál disminuye? (b) ¿Cuáles son los volúmenes de los dos vasos de precipitado al llegar al equilibrio, asumiendo el comportamiento ideal?
- 13.96** Una disolución contiene 0.115 mol de H_2O y un número desconocido de moles de cloruro de sodio. La presión de vapor de la disolución a $30^\circ C$ es de 25.7 torr. La presión de vapor del agua pura a esta temperatura es de 31.8 torr. Calcule el número de moles del cloruro de sodio en la disolución. (Sugerencia: recuerde que el cloruro de sodio es un electrolito fuerte).
- 13.97** Muestre que la reducción de la presión de vapor, $\Delta P_{\text{disolvente}}$, asociada con la adición de un soluto no volátil a un disolvente volátil está dada por la ecuación $\Delta P_{\text{disolvente}} = X_{\text{solute}} \times P_{\text{disolvente}}^0$.
- 13.98** El dueño de un automóvil que no sabe de química tiene que adicionar anticongelante en el radiador de su automóvil. Las instrucciones recomiendan una mezcla de 30% de etilenglicol y 70% de agua. Piensa que si utiliza el etilenglicol puro obtendrá mayor protección. Pero se entristece al ver que la disolución no proporciona la protección que él esperaba. ¿Por qué no?
- 13.99** Calcule el punto de congelación de una disolución acuosa de K_2SO_4 0.100 m, (a) si ignora las atracciones interiónicas y (b) si considera las atracciones interiónicas mediante el uso del factor de van't Hoff (Tabla 13.5).
- 13.100** Cuando se disuelven 10.0 g de nitrato mercúrico, $Hg(NO_3)_2$, en 1.00 kg de agua, el punto de congelación de la disolución es de $-0.162^\circ C$. Cuando se disuelven 10.0 g de cloruro mercúrico ($HgCl_2$) en 1.00 kg de agua, la disolución se congela a $-0.0685^\circ C$. Utilice estos datos para determinar cuál es el electrolito más fuerte, $Hg(NO_3)_2$ o $HgCl_2$.

13.101 El disulfuro de carbono (CS_2) hierve a 46.30°C y tiene una densidad de 1.261 g/mL . (a) Cuando se disuelven 0.250 mol de un soluto no disociado en 400.0 mL de CS_2 la disolución hierve a 47.46°C . ¿Cuál es la constante de elevación del punto de ebullición molar para el CS_2 ? (b) Cuando se disuelven 5.39 g de un soluto no disociado en 50.0 mL de CS_2 , la disolución hierve a 47.08°C . ¿Cuál es el peso molecular del soluto desconocido?

[13.102] Una disolución de KSCN al 40% en peso en agua a 20°C tiene una densidad de 1.22 g/mL . (a) ¿Cuál es la fracción molar del KSCN en la disolución y cuál es la molaridad y la molalidad? (b) Dada la fracción molar de la sal calculada en la disolución, comente sobre el número total de moléculas de agua disponible para hidratar cada anión y catión.

¿Cuál apareamiento de iones (si existe) esperará encontrar en la disolución? ¿Esperaría que las propiedades coligativas de tal disolución fueran las predichas por las fórmulas dadas en este capítulo? Explique su respuesta.

[13.103] Una sal de litio se utiliza en una grasa lubricante que tiene la fórmula $\text{LiC}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_2$. La sal es soluble en agua hasta 0.036 g por 100 g de agua a 25°C . La presión osmótica medida de esta disolución es de 57.1 torr . Asumiendo que la molalidad y la molaridad en una disolución tan diluida son iguales y que la sal de litio está completamente disociada en la disolución, determine un valor apropiado de n en la fórmula de la sal.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

13.104 Los fluorocarbonos (compuestos que contienen tanto carbono como flúor), eran, hasta hace poco, utilizados como refrigerantes. Todos los compuestos que aparecen en la siguiente tabla son gases a 25°C y su solubilidad en agua a 25°C y 1 atm de presión de fluorocarbono está dada como porcentaje en masa. (a) Para cada fluorocarbono, calcule la molalidad de la disolución saturada. (b) Explique por qué la molaridad de cada una de las disoluciones debería ser muy cerca numéricamente a la molalidad. (c) De acuerdo con sus estructuras moleculares, explique las diferencias en la solubilidad de los cuatro fluorocarbonos. (d) Calcule la constante de la ley de Henry a 25°C para el CHClF_2 y compare su magnitud con la del N_2 ($6.8 \times 10^{-4}\text{ mol/L}\cdot\text{atm}$). ¿Puede explicar las diferencias en magnitud?

Fluorocarbono	Solubilidad (% en masa)
CF_4	0.0015
CClF_3	0.009
CCl_2F_2	0.028
CHClF_2	0.30

[13.105] A la temperatura corporal ordinaria (37°C) la solubilidad del N_2 en agua en contacto con el aire a presión atmosférica ordinaria (1.0 atm) es de 0.015 g/L . El aire es aproximadamente 78% mol de N_2 . Calcule el número de moles de N_2 disueltos por litro de sangre, la cual es básicamente una disolución acuosa. A una profundidad de 100 ft en el agua, la presión es de 4.0 atm . ¿Cuál es la solubilidad del N_2 del aire en la sangre a esta presión? Si un buzo sube a la superficie de manera intempestiva, ¿cuántos mililitros de gas N_2 , en forma de burbujas diminutas, se liberan en el flujo sanguíneo por cada litro de sangre?

[13.106] Considere los siguientes valores para la entalpía de vaporización (kJ/mol) para varias sustancias orgánicas:

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	30.4	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}=\text{CH}_2$	28.5
Acetaldehído		Óxido de etileno	
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	32.0	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_2$	24.7
Acetona		Ciclopropana	

(a) Utilice las variaciones en las fuerzas intermoleculares que se presentan en estos líquidos orgánicos para explicar las variaciones en los calores de vaporización. (b) ¿Cómo esperaría que varíen las solubilidades de estas sustancias con hexano como disolvente?, ¿con etanol? Utilice las fuerzas intermoleculares, incluyendo las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno en donde sea aplicable para explicar sus respuestas.

[13.107] Por lo general, las entalpías de disolución de las sales hidratadas son más positivas que aquellas de los metales anhidros. Por ejemplo, ΔH de disolución para KOH es -57.3 kJ/mol , mientras para $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ es -14.6 kJ/mol . De manera similar, ΔH_{disoln} para NaClO_4 es $+13.8\text{ kJ/mol}$, mientras para $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es $+22.5\text{ kJ/mol}$. Utilice las contribuciones de entalpía al proceso de disolución descrito en la figura 13.4 para explicar este efecto.

[13.108] Un libro de texto sobre termoquímica establece, “El calor de la disolución representa la diferencia entre la energía de red del sólido cristalino y de la energía de solvatación de los iones gaseosos”. (a) Dibuje un diagrama de energía sencillo para ilustrar esta afirmación. (b) Una sal como el NaBr es insoluble en la mayoría de los disolventes polares no acuosos como el acetonitrilo (CH_3CN) o el nitrometano (CH_3NO_2), pero las sales con cationes grandes, como el bromuro de tetrametilamonio $[(\text{CH}_3)_4\text{NBr}]$, por lo general son más solubles. Utilice el ciclo termoquímico que dibujó en el inciso (a) y los factores que determinan la energía de red (Sección 8.2) para explicar este hecho.

13.109 (a) Se genera una muestra de gas hidrógeno en un recipiente cerrado mediante la reacción de 2.050 g de metal zinc con 15.0 mL de ácido sulfúrico 1.00 M . Escriba la ecuación balanceada para la reacción y calcule el número de moles del hidrógeno que se forma, asumiendo que la reacción es completa. (b) El volumen sobre la disolución es de 122 mL . Calcule la presión parcial del gas hidrógeno en este volumen a 25°C , ignore cualquier solubilidad del gas en la disolución. (c) La constante de la ley de Henry para el hidrógeno en agua a 25°C es de $7.8 \times 10^{-4}\text{ mol/L}\cdot\text{atm}$. Estime el número de moles de gas hidrógeno que permanece disuelto en la disolución. ¿Qué fracción de las moléculas de gas del sistema se disuelven en la disolución? ¿Fue razonable ignorar cualquier hidrógeno disuelto en el inciso (b)?

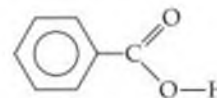
[13.110] La tabla siguiente representa las solubilidades de varios gases en agua a 25°C bajo una presión total de gas y vapor de agua de 1 atm . (a) ¿Qué volumen de $\text{CH}_4(\text{g})$ bajo condiciones de presión y temperatura estándar está contenido en

4.0 L de una disolución saturada a 25 °C? (b) Explique la variación de la solubilidad entre los hidrocarburos registrados (los primeros tres componentes), de acuerdo con sus estructuras moleculares y sus fuerzas intermoleculares. (c) Compare las solubilidades del O_2 , N_2 y NO y explique sus variaciones basado en sus estructuras moleculares y sus fuerzas intermoleculares. (d) Explique la causa de los valores más grandes del H_2S y del SO_2 al compararlos con los otros gases registrados. (e) Encuentre varios pares de sustancias con la misma o casi la misma masa molecular (por ejemplo, C_2H_4 y N_2) y utilice las interacciones moleculares para explicar las diferencias en sus solubilidades.

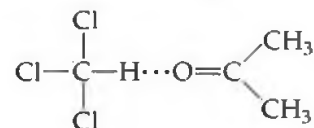
Gas	Solubilidad (mM)
CH_4 (metano)	1.3
C_2H_6 (etano)	1.8
C_2H_4 (etileno)	4.7
N_2	0.6
O_2	1.2
NO	1.9
H_2S	99
SO_2	1476

- [13.111] Considere el proceso que aparece en la figura 13.23, el movimiento neto del disolvente desde una disolución más diluida a una disolución más concentrada a través de una membrana semipermeable. ¿Existe cambio alguno en la entropía del sistema al ir de los paneles de la izquierda hacia los del centro? Explique su respuesta. (*Sugerencia:* imagine que la disolución más diluida a la derecha del aparato es disolvente puro).

- [13.112] Al disolver 0.55 g de ácido benzoico puro (C_6H_5COOH) en 32.0 g de benceno (C_6H_6), el punto de congelación de la disolución es de 0.36 °C menor que el valor de 5.5 °C del punto de congelación para el disolvente puro. (a) Calcule el peso molecular del ácido benzoico en benceno. (b) Utilice la estructura del soluto para explicar el valor observado:



- [13.113] A 35 °C la presión de vapor de la acetona, $(CH_3)_2CO$, es de 360 torr y la del cloroformo, $CHCl_3$, es de 300 torr. La acetona y el cloroformo pueden formar enlaces por puente de hidrógeno débiles entre sí, de la siguiente manera:



Una disolución formada por un número igual de moles de acetona y de cloroformo tiene una presión de vapor de 250 torr a 35 °C. (a) ¿Cuál sería la presión de vapor de la disolución si ésta exhibiera un comportamiento ideal? (b) Utilice la existencia de enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de acetona y las de cloroformo para explicar la desviación del comportamiento ideal. (c) Según el comportamiento de la disolución, prediga si la mezcla de acetona y cloroformo es un proceso exotérmico ($\Delta H_{\text{disoln}} < 0$) o endotérmico ($\Delta H_{\text{disoln}} > 0$).



LOS FUEGOS ARTIFICIALES
SE BASAN EN REACCIONES
QUÍMICAS RÁPIDAS tanto para
impulsarlos hacia el cielo como
para producir sus explosiones
coloridas de luz.

A CONTINUACIÓN...

14.1 Factores que influyen en las velocidades de reacción

Analizaremos cuatro variables experimentales que influyen en las velocidades de reacción: concentración, estados físicos de los reactivos, temperatura y catalizadores. Estos factores pueden explicarse en términos de las colisiones entre las moléculas de los reactivos que dan lugar a la reacción.

14.2 Velocidades de reacción

Veremos cómo expresar las *velocidades de reacción* y cómo se relacionan las velocidades de desaparición de reactivos y las velocidades de aparición de productos con la estequiometría de la reacción.

14.3 La ley de la velocidad: efecto de la concentración sobre la velocidad

Estudiaremos cómo expresar de manera cuantitativa el efecto de la concentración sobre la velocidad por medio de las *leyes de la velocidad*, y cómo éstas pueden determinarse en forma experimental.

14.4 Cambio de la concentración con el tiempo

Aprenderemos que las ecuaciones de velocidad pueden escribirse para expresar cómo cambian las concentraciones con el tiempo. Veremos dos tipos sencillos de dichas ecuaciones.

14.5 Temperatura y velocidad

A continuación consideraremos el efecto de la temperatura sobre la velocidad y el hecho de que las reacciones requieren de una entrada mínima de energía, llamada *energía de activación*, para que se produzcan.

14.6 Mecanismos de reacción

Después estudiaremos los *mecanismos* de las reacciones, las trayectorias moleculares etapa por etapa que dan lugar a la transformación de reactivos a productos.

14.7 Catálisis

Concluiremos el capítulo con una explicación sobre la manera en que los *catalizadores* aumentan las velocidades de reacción, e incluiremos una explicación sobre los catalizadores biológicos llamados *enzimas*.

LA QUÍMICA, POR SU PROPIA NATURALEZA, SE OCUPA DEL CAMBIO.

Las reacciones químicas convierten las sustancias con propiedades bien definidas en otros materiales con propiedades diferentes. Gran parte de nuestro estudio sobre las reacciones químicas tiene que ver con la formación

de sustancias nuevas a partir de un conjunto dado de reactivos. También es importante comprender qué tan rápido ocurren las reacciones.

Las velocidades de reacción abarcan una gran extensión, desde las que se completan en cuestión de fracciones de segundo, como las explosiones, hasta las que necesitan miles o incluso millones de años, como la formación de los diamantes u otros minerales de la corteza terrestre (Figura 14.1 ♥). Los fuegos artificiales que aparecen en la fotografía que da inicio a este capítulo necesitan reacciones muy rápidas, tanto para impulsarlos hacia el cielo, como para producir sus explosiones coloridas de luz. Las sustancias químicas que se utilizan para crear fuegos artificiales se eligen para proporcionar los colores que se desea producir y para hacerlo con rapidez. Los colores rojo, azul y verde característicos se producen mediante sales de estroncio, cobre y bario, respectivamente.



▲ **Figura 14.1 Velocidades de reacción.** Las velocidades de las reacciones químicas abarcan un intervalo de escalas de tiempo. Por ejemplo, las explosiones son rápidas, ocurren en segundos o en fracciones de segundo; la corrosión puede llevarse años; y la erosión de las rocas puede darse en miles o incluso millones de años.

El área de la química que se ocupa de la rapidez, o de las velocidades, de las reacciones se conoce como **cinética química**. La cinética química es un campo de gran importancia. Por ejemplo, se relaciona con la rapidez con que un medicamento puede funcionar, si la formación y la disminución del ozono en la atmósfera superior están en equilibrio, y con los retos industriales como el desarrollo de catalizadores para sintetizar nuevos materiales.

Nuestro objetivo en este capítulo es comprender cómo determinar las velocidades en las que ocurren las reacciones y considerar los factores que controlan estas velocidades. Por ejemplo, ¿qué factores determinan qué tan rápido se descomponen los alimentos?, ¿cómo se diseña un material de empaste rápido para amalgamas dentales?, ¿qué determina la velocidad con que se oxida el acero?, ¿qué controla la velocidad en la que se quema el combustible en un motor de automóvil? Aunque no abordaremos en específico estas preguntas, veremos que las velocidades de todas las reacciones químicas se rigen por los mismos principios básicos.

14.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

Antes de que analicemos los aspectos cuantitativos de la cinética química, por ejemplo, cómo se miden las velocidades, veamos los factores clave que influyen en las velocidades de las reacciones. Debido a que las reacciones involucran la ruptura y la formación de enlaces, las velocidades de las reacciones dependen de la naturaleza de los reactivos mismos. Cuatro factores nos permiten modificar las velocidades en las que ocurren reacciones específicas:

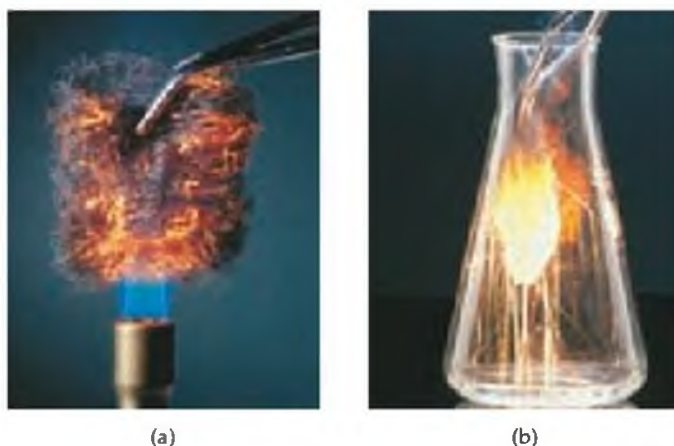
1. **El estado físico de los reactivos.** Los reactivos deben colisionar entre sí para reaccionar. Entre más rápido colisionen las moléculas unas con otras, más rápido reaccionan. La mayoría de las reacciones que consideramos son homogéneas, e involucran disoluciones gaseosas o líquidas. Cuando los reactivos se encuentran en fases diferentes, como cuando uno es un gas y el otro es sólido, la reacción está limitada a su área de contacto. De este modo, las reacciones que involucran sólidos tienden a proceder con más rapidez si el área superficial del sólido aumenta. Por ejemplo, un medicamento en forma de polvo fino se disolverá en el estómago y entrará al torrente sanguíneo con más rapidez que el mismo medicamento en la forma de una tableta.
2. **Las concentraciones de los reactivos.** La mayoría de las reacciones químicas se llevan a cabo más rápido si aumenta la concentración de uno o más de los reactivos. Por ejemplo, la lana de acero arde con dificultad en el aire, el cual contiene 20% de O_2 , pero arde en una flama blanca brillante en oxígeno puro (Figura 14.2 ►). Conforme aumenta la concentración, aumenta la frecuencia de las colisiones de las moléculas del reactivo, lo que origina velocidades mayores.
3. **La temperatura a la que ocurre la reacción.** Las velocidades de las reacciones químicas aumentan conforme se incrementa la temperatura. Por esta razón refrigeramos los alimentos perecederos como la leche. Las reacciones bacterianas que originan la descomposición de la leche se llevan a cabo mucho más rápido a temperatura ambiente que cuando se encuentran a una temperatura más baja en un refrigerador. Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de las moléculas. (Sección 10.7) Cuando las moléculas se mueven más rápido, colisionan con más frecuencia y también con mayor energía, lo que aumenta las velocidades de reacción.

4. **La presencia de un catalizador.** Los catalizadores son sustancias que aumentan las velocidades de reacción sin ser consumidos; afectan los tipos de colisiones (el mecanismo) que dan lugar a la reacción. Los catalizadores desempeñan una función muy importante en nuestra vida. La fisiología de casi todas las especies vivas depende de las *enzimas*, moléculas proteicas que actúan como catalizadores que aumentan las velocidades de reacciones bioquímicas seleccionadas.

En el nivel molecular, las velocidades de reacción dependen de la frecuencia de las colisiones entre las moléculas. A mayor frecuencia de las colisiones, mayor resulta la velocidad de la reacción. Sin embargo, para que una colisión dé lugar a una reacción, debe ocurrir con la suficiente energía para alargar los enlaces hasta una longitud crítica y con la orientación adecuada para que se formen nuevos enlaces en las posiciones adecuadas. A lo largo de este capítulo consideraremos estos factores.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo afecta el aumento de las presiones parciales de los componentes reactivos de una mezcla gaseosa a la velocidad con que los componentes reaccionan entre sí?



▲ **Figura 14.2** Efecto de la concentración sobre la velocidad.

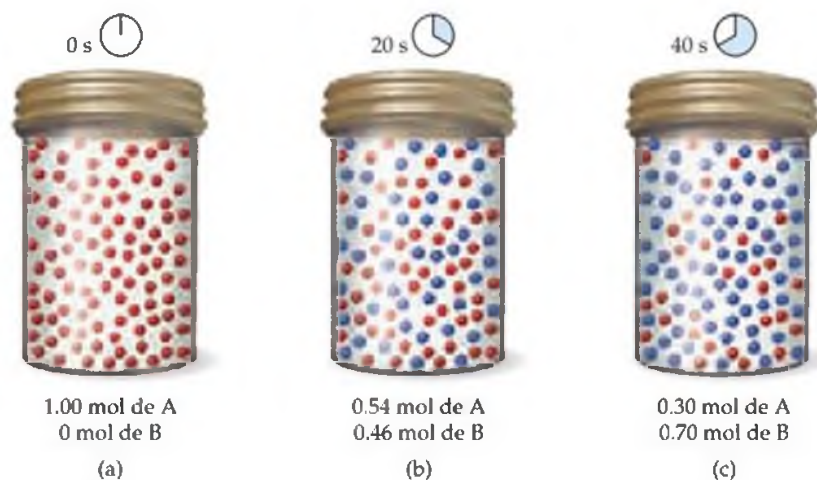
(a) Cuando se calienta en aire, la lana de acero se pone incandescente, pero se oxida lentamente. (b) Cuando la lana de acero incandescente se coloca en una atmósfera de oxígeno puro, arde vigorosamente, y forma Fe_2O_3 a una velocidad mucho mayor. La diferencia en el comportamiento se debe a las diferentes concentraciones de O_2 en los dos ambientes.

14.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN

La *velocidad* de un evento se define como el *cambio* que ocurre en un intervalo dado de *tiempo*: siempre que hablamos de velocidad, ésta necesariamente conlleva la noción de tiempo. Por ejemplo, la velocidad de un automóvil se expresa como el cambio en la posición del automóvil en un cierto periodo de tiempo. La unidades de esta velocidad por lo general son millas por hora (mi/h) o kilómetros por hora (km/h), es decir, la cantidad que cambia (posición, medida en millas o kilómetros) dividida entre un intervalo de tiempo (horas).

De forma similar, la rapidez de una reacción química, es decir la **velocidad de reacción**, es el cambio en la concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo. Así, las unidades de la velocidad de reacción por lo general son molaridad por segundo (M/s); es decir, el cambio de concentración (medida en molaridad) dividida entre un intervalo de tiempo (segundos).

Consideremos una reacción hipotética sencilla, $\text{A} \longrightarrow \text{B}$, ilustrada en la figura 14.3 ▼. Cada esfera roja representa 0.01 mol de A, cada esfera azul representa 0.01 mol de B y el recipiente tiene un volumen de 1.00 L. Al inicio de la reacción hay 1.00 mol de A, por lo que la concentración es $1.00 \text{ mol/L} = 1.00 \text{ M}$. Después de 20 s, la concentración de A ha disminuido a 0.54 M, mientras que la concentración de B ha aumentado a 0.46 M. La suma de las concentraciones aún es 1.00 M, ya que se produce



◀ **Figura 14.3** Avance de una reacción hipotética $\text{A} \longrightarrow \text{B}$. Cada esfera roja representa 0.01 mol de A, cada esfera azul representa 0.01 mol de B y el recipiente tiene un volumen de 1.00 L. (a) Al tiempo cero el recipiente contiene 1.00 mol de A (100 esferas rojas) y 0 mol de B (no hay esferas azules). (b) Después de 20 s el recipiente contiene 0.54 mol de A y 0.46 mol de B. (c) Después de 40 s el recipiente contiene 0.30 mol de A y 0.70 mol de B.

1 mol de B por cada mol de A que reacciona. Después de 40 s la concentración de A es 0.30 M y la de B es 0.70 M.

La velocidad de esta reacción puede expresarse como la velocidad de desaparición del reactivo A, o como la velocidad de aparición del producto B. La velocidad *promedio* de aparición de B en un intervalo de tiempo específico está dada por el cambio en la concentración de B dividido entre el cambio en el tiempo:

$$\begin{aligned}\text{Velocidad promedio de aparición B} &= \frac{\text{cambio en la concentración de B}}{\text{cambio en el tiempo}} \\ &= \frac{[\text{B}] \text{ a } t_2 - [\text{B}] \text{ a } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}\end{aligned}\quad [14.1]$$

Utilizamos corchetes alrededor de una fórmula química, como en [B], para indicar la concentración de la sustancia en términos de molaridad. La letra griega delta, Δ , se interpreta como “cambio en” y siempre es igual a la cantidad final menos la cantidad inicial. ∞ (Sección 5.2) La velocidad promedio de aparición de B en un intervalo de 20 s a partir del comienzo de la reacción ($t_1 = 0$ s a $t_2 = 20$ s) está dada por

$$\text{Velocidad promedio} = \frac{0.46 \text{ M} - 0.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

También podríamos expresar de la misma forma la velocidad de la reacción con respecto al cambio de concentración del reactivo, A. En este caso describiríamos la velocidad de desaparición de A, lo que se expresa como

$$\text{Velocidad promedio de desaparición de A} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\quad [14.2]$$

Observe el signo menos en esta ecuación. Por convención, *las velocidades siempre se expresan como cantidades positivas*. Como [A] disminuye con el tiempo, $\Delta[\text{A}]$ es un número negativo. Utilizamos el signo negativo para convertir el $\Delta[\text{A}]$ negativo en una velocidad positiva. Como una molécula de A se consume por cada molécula formada de B, la velocidad promedio de desaparición de A es igual a la velocidad promedio de aparición de B, como muestra el siguiente cálculo:

$$\text{Velocidad promedio} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.54 \text{ M} - 1.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

■ EJERCICIO RESUELTO 14.1 | Cálculo de la velocidad promedio de una reacción

A partir de los datos que aparecen en las leyendas de la figura 14.3, calcule la velocidad promedio a la que desaparece A en el intervalo de tiempo de 20 a 40 s.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan la concentración de A a los 20 s (0.54 M) y a los 40 s (0.30 M), y se nos pide calcular la velocidad promedio de la reacción en este intervalo.

Estrategia: La velocidad promedio está dada por el cambio en la concentración, $\Delta[\text{A}]$, dividida entre el cambio correspondiente de tiempo, Δt . Como A es un reactivo, en el cálculo se utiliza un signo menos para hacer que la velocidad sea una cantidad positiva.

Resolución: Velocidad promedio = $-\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.30 \text{ M} - 0.54 \text{ M}}{40 \text{ s} - 20 \text{ s}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M/s}$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción ilustrada en la figura 14.3, calcule la velocidad promedio de aparición de B en el intervalo de tiempo de 0 a 40 s.

Respuesta: $1.8 \times 10^{-2} \text{ M/s}$.

TABLA 14.1 ■ Datos de la velocidad de reacción del $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ con agua

Tiempo, $t(\text{s})$	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] (\text{M})$	Velocidad promedio (M/s)
0.0	0.1000	1.9×10^{-4}
50.0	0.0905	1.7×10^{-4}
100.0	0.0820	1.6×10^{-4}
150.0	0.0741	1.4×10^{-4}
200.0	0.0671	1.22×10^{-4}
300.0	0.0549	1.01×10^{-4}
400.0	0.0448	0.80×10^{-4}
500.0	0.0368	0.560×10^{-4}
800.0	0.0200	
10,000	0	

Cambio de la velocidad con el tiempo

Ahora consideremos una reacción química real, la cual ocurre cuando el cloruro de butilo ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) se coloca en agua. Los productos formados son alcohol butílico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) y ácido clorhídrico:



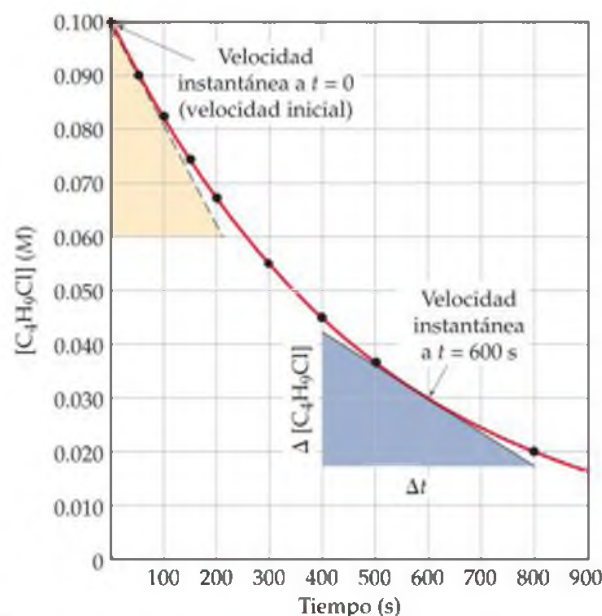
Suponga que preparamos una disolución acuosa de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 0.1000 M y después medimos la concentración de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ en varios momentos después del tiempo cero (el momento en que se mezclan los reactivos y en el que, por lo tanto, inicia la reacción). Los datos resultantes aparecen en las dos primeras columnas de la tabla 14.1 ▲. Podemos utilizar estos datos para calcular la velocidad promedio de desaparición del $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ en los intervalos entre las mediciones; estas velocidades aparecen en la tercera columna. Observe que la velocidad promedio disminuye durante cada intervalo de 50 s en las primeras mediciones, y continúa disminuyendo durante intervalos incluso más prolongados en las mediciones restantes. Es común que las velocidades disminuyan conforme una reacción avanza, ya que la concentración de los reactivos disminuye. El cambio en la velocidad conforme la reacción avanza también se aprecia en la gráfica de la concentración de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ en función del tiempo (Figura 14.4 ►). Observe cómo la pendiente de la curva disminuye con el tiempo, lo que indica una disminución de la velocidad de reacción.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué las velocidades de reacción disminuyen conforme disminuyen las concentraciones?

Velocidad instantánea

Las gráficas que muestran cómo cambia la concentración de un reactivo o producto con el tiempo, como la que aparece en la figura 14.4, nos permiten evaluar la **velocidad instantánea**, la velocidad en un momento específico de la reacción. La velocidad instantánea se determina a partir de la pendiente (o tangente) de esta curva en el punto de interés. En la figura 14.4 se trazaron dos tangentes, una en $t = 0$ y la otra en $t = 600$ s. Las pendientes de estas tangentes dan las velocidades instantáneas en estos tiempos.* Por ejemplo, para determinar la velocidad instantánea en 600 s, se traza la tangente a la curva en este tiempo, después se construyen las líneas



▲ **Figura 14.4** Concentración de cloruro de butilo ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) como una función del tiempo. Los puntos representan los datos experimentales de las primeras dos columnas de la tabla 14.1, y la curva roja se ha trazado para conectar continuamente los puntos de datos. Se han trazado líneas tangentes a la curva en $t = 0$ y $t = 600$ s. La pendiente de cada tangente se define como la relación del cambio vertical dividido entre el cambio horizontal: $\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/\Delta t$. La velocidad de reacción en cualquier momento se relaciona con la pendiente de la tangente a la curva en ese momento. Como el $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ está desapareciendo, la velocidad es igual al negativo de la pendiente.

*Si desea repasar brevemente el concepto de determinación gráfica de pendientes, consulte el apéndice A. Si está familiarizado con los cálculos, verá que la velocidad promedio se aproxima a la velocidad instantánea conforme el intervalo de tiempo se acerca a cero. Este límite, en la notación del cálculo, se representa como $-d[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/dt$.

horizontal y vertical para formar el triángulo rectángulo que aparece. La pendiente es la relación de la altura del lado vertical entre la longitud del lado horizontal:

$$\begin{aligned}\text{Velocidad instantánea} &= -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.017 - 0.042) \text{ M}}{(800 - 400) \text{ s}} \\ &= 6.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}\end{aligned}$$

En la siguiente explicación, el término “velocidad” significa “velocidad instantánea”, a menos que indiquemos lo contrario. La velocidad instantánea en $t = 0$ se conoce como *velocidad inicial* de la reacción.

Para comprender mejor la diferencia entre la velocidad promedio y la velocidad instantánea, imagine que ha conducido 98 mi en 2.0 h. Su velocidad promedio fue de 49 mi/h, mientras que su velocidad instantánea en cualquier momento fue la que marcó el velocímetro en ese momento.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.2 Cálculo de la velocidad instantánea de una reacción

Utilice la figura 14.4 para calcular la velocidad instantánea de desaparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ al tiempo $t = 0$ (la velocidad inicial).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar una velocidad instantánea a partir de una gráfica de concentración en función del tiempo.

Estrategia: Para obtener la velocidad instantánea en $t = 0$, debemos determinar la pendiente de la curva en $t = 0$. Se dibuja la tangente sobre la gráfica. La pendiente de esta línea recta es igual al cambio en el eje vertical dividido entre el cambio correspondiente en el eje horizontal (es decir, el cambio de la molaridad sobre el cambio de tiempo).

Resolución: La línea recta cae de $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] = 0.100 \text{ M}$ a 0.060 M en un cambio de tiempo de 0 a 210 s, como indica el triángulo color amarillo que aparece en la figura 14.4. De este modo, la velocidad inicial es

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.060 - 0.100) \text{ M}}{(210 - 0) \text{ s}} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

A partir de la gráfica 14.4, determine la velocidad instantánea de desaparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ al tiempo $t = 300 \text{ s}$.

Respuesta: $1.1 \times 10^{-4} \text{ M/s}$.

PIÉNSELO UN POCO

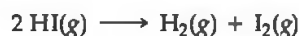
La figura 14.4 muestra dos triángulos que se utilizan para determinar la pendiente de la curva en dos tiempos distintos. ¿Cómo determina el tamaño del triángulo que debe dibujar cuando determina la pendiente de una curva en un punto específico?

Velocidades de reacción y estequiometría

En la explicación sobre la reacción hipotética $\text{A} \longrightarrow \text{B}$, vimos que la estequiometría requiere que la velocidad de desaparición (o reacción) de A sea igual a la velocidad de aparición (o formación) de B. Asimismo, la estequiometría de la ecuación 14.3 indica que se produce 1 mol de $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ por cada mol de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ que se consume. Por lo tanto, la velocidad de aparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ es igual a la velocidad de desaparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

¿Qué ocurre cuando las relaciones estequiométricas no son de uno a uno? Por ejemplo, considere esta reacción:



Podemos medir la velocidad de desaparición del HI o la velocidad de aparición de H_2 o de I_2 . Como desaparecen 2 moles de HI por cada mol que se forma de H_2 o I_2 , la velocidad de desaparición de HI es el doble de la velocidad de aparición de H_2 o de I_2 . Por lo tanto, para igualar las velocidades debemos dividir la velocidad de desaparición del HI entre 2 (su coeficiente en la ecuación química balanceada):

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción



la velocidad está dada por

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t} \quad [14.4]$$

Cuando hablamos de la velocidad de una reacción sin especificar un reactivo o producto en particular, se debe interpretar en este sentido.*

EJERCICIO RESUELTO 14.3 Relacionar las velocidades de aparición de productos con las de desaparición de reactivos

(a) ¿Cómo se relaciona la velocidad de desaparición del ozono con la velocidad de aparición del oxígeno en la reacción $2 \text{O}_3\text{(g)} \longrightarrow 3 \text{O}_2\text{(g)}$? (b) Si la velocidad de aparición del O_2 , $\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$, es $6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ en un instante dado, a qué velocidad desaparece el O_3 en este mismo instante, $-\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$?

SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan la ecuación química balanceada, y se nos pide relacionar la velocidad de aparición del producto con la velocidad de desaparición del reactivo.

Estrategia: Utilizamos los coeficientes de la ecuación química como muestra la ecuación 14.4 para expresar las velocidades relativas de las reacciones.

Resolución: (a) Al utilizar los coeficientes de la ecuación balanceada y la relación dada por la ecuación 14.4, tenemos

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

(b) Al despejar la velocidad de desaparición del O_3 de la ecuación del inciso (a), $-\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$, tenemos:

$$-\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3} (6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}) = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

Comprobación: Podemos aplicar directamente un factor estequiométrico para convertir la velocidad de formación de O_2 a la velocidad de desaparición de O_3 :

$$-\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \left(6.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol O}_2/\text{L}}{\text{s}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol O}_3}{3 \text{ mol O}_2} \right) = 4.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol O}_3/\text{L}}{\text{s}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de N_2O_5 se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación:



Si la velocidad de descomposición del N_2O_5 en un instante específico en un recipiente de reacción es de $4.2 \times 10^{-7} \text{ M/s}$, ¿cuál es la velocidad de aparición de (a) NO_2 , (b) O_2 ?

Respuestas: (a) $8.4 \times 10^{-7} \text{ M/s}$, (b) $2.1 \times 10^{-7} \text{ M/s}$.

*La ecuación 14.4 no es válida si otras sustancias además de C y D se forman en cantidades significativas durante el curso de la reacción. Por ejemplo, en ocasiones se acumula cierta concentración de algunas sustancias intermedias antes de formar los productos finales. En ese caso la relación entre la velocidad de desaparición de los reactivos y la velocidad de aparición de los productos no estará dada por la ecuación 14.4. Todas las reacciones cuyas velocidades consideramos en este capítulo cumplen a la ecuación 14.4.

Es posible utilizar una variedad de técnicas para dar seguimiento a la concentración de un reactivo o un producto durante una reacción. Los métodos espectroscópicos, los cuales se basan en la capacidad de las sustancias para absorber (o emitir) radiación electromagnética, son de los más útiles. Los estudios sobre cinética espectroscópica se realizan frecuentemente con la mezcla de reacción en el compartimiento de muestra del espectrómetro. El espectrómetro se calibra para medir la luz absorbida en una longitud de onda característica de uno de los reactivos o productos. Por ejemplo, en la descomposición de HI(g) en $\text{H}_2\text{(g)}$ y $\text{I}_2\text{(g)}$, tanto el HI como el H_2 son incoloros, mientras que el I_2 es violeta. Durante el curso de la reacción, la intensidad del color aumenta a medida que se forma I_2 . Así, la luz visible de la longitud de onda adecuada puede utilizarse para dar seguimiento a la reacción.

La figura 14.5 ♥ muestra los componentes básicos de un espectrómetro. Éste mide la cantidad de luz absorbida por la

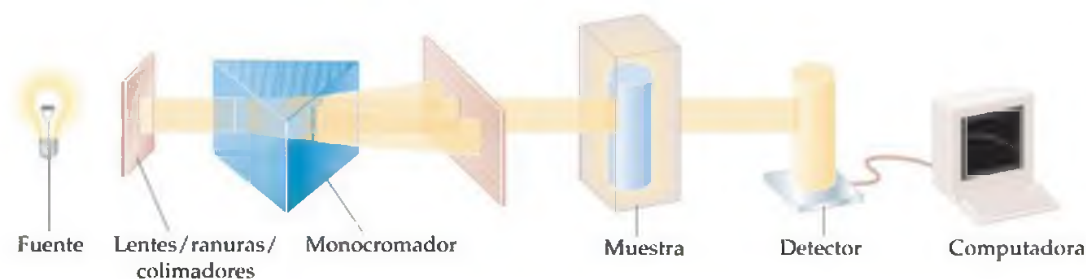
muestra al comparar la intensidad de la luz emitida de la fuente de luz con la intensidad de la luz que surge de la muestra. Conforme aumenta la concentración de I_2 y su color se vuelve más intenso, aumenta la cantidad de luz absorbida por la mezcla de reacción, lo que ocasiona que menos luz llegue al detector.

La **ley de Beer** relaciona la cantidad de luz que está siendo absorbida con la concentración de la sustancia que absorbe la luz:

$$A = abc \quad [14.5]$$

En esta ecuación, A es la absorbancia medida, a es la constante de absorptividad molar (una característica de la sustancia que se detecta), b es la longitud de la trayectoria por la que debe pasar la radiación y c es la concentración molar de la sustancia absorbente. Así, la concentración es directamente proporcional a la absorbancia.

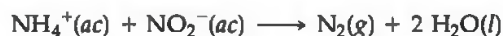
Ejercicio relacionado: 14.92.



◀ **Figura 14.5**
Componentes básicos
de un espectrómetro.

14.3 LA LEY DE LA VELOCIDAD: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD

Una manera de estudiar el efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción es determinar la forma en que la velocidad al comienzo de una reacción (la velocidad inicial) depende de las concentraciones iniciales. Para ilustrar este método, considere la siguiente reacción:



Podríamos estudiar la velocidad de esta reacción midiendo la concentración de NH_4^+ o NO_2^- como una función del tiempo o midiendo el volumen de N_2 recolectado. Como los coeficientes estequiométricos del NH_4^+ , NO_2^- y N_2 son los mismos, todas estas velocidades serán iguales.

La tabla 14.2 ♥ muestra la velocidad de reacción inicial para varias concentraciones iniciales de NH_4^+ y NO_2^- . Estos datos indican que al cambiar $[\text{NH}_4^+]$ o $[\text{NO}_2^-]$ cambia la velocidad de reacción. Observe que si duplicamos $[\text{NH}_4^+]$ y man-

TABLA 14.2 ■ Datos de velocidad de la reacción de los iones amonio y nitrito en agua a 25 °C

Número de experimento	Concentración inicial de NH_4^+ (M)	Concentración inicial de NO_2^- (M)	Velocidad inicial observada (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
5	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
6	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}

tenemos constante $[\text{NO}_2^-]$, la velocidad se duplica (compare los experimentos 1 y 2). Si aumentamos $[\text{NH}_4^+]$ en un factor de 4, y mantenemos constante $[\text{NO}_2^-]$ (compare los experimentos 1 y 3), la velocidad cambia en un factor de 4, y así sucesivamente. Estos resultados indican que la velocidad es proporcional a $[\text{NH}_4^+]$. Cuando de forma similar se modifica $[\text{NO}_2^-]$, mientras $[\text{NH}_4^+]$ se mantiene constante, la velocidad se ve afectada de la misma forma. Así, la velocidad también es directamente proporcional a la concentración de NO_2^- . Podemos expresar la forma en que la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos NH_4^+ y NO_2^- , en términos de la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] \quad [14.6]$$

Una ecuación como la 14.6, la cual muestra cómo la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos, se conoce como **ley de velocidad**. Para una reacción general,



la ley de velocidad generalmente tiene la forma

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad [14.7]$$

La constante k de la ley de velocidad se conoce como **constante de velocidad**. La magnitud de k cambia con la temperatura y por lo tanto determina cómo afecta la temperatura a la velocidad, como veremos en la sección 14.5. Los exponentes m y n por lo general son números enteros pequeños (usualmente 0, 1 o 2). Pronto consideraremos con más detalle estos exponentes.

Si conocemos la ley de velocidad para una reacción y su velocidad para un conjunto de concentraciones de reactivos, podemos calcular el valor de la constante de velocidad, k . Por ejemplo, si utilizamos los datos de la tabla 14.2 y los resultados del experimento 1, podemos sustituirlos en la ecuación 14.6

$$5.4 \times 10^{-7} \text{ M/s} = k(0.0100 \text{ M})(0.200 \text{ M})$$

Si despejamos k , obtenemos

$$k = \frac{5.4 \times 10^{-7} \text{ M/s}}{(0.0100 \text{ M})(0.200 \text{ M})} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tal vez quiera comprobar que este mismo valor de k se obtiene utilizando cualquiera de los otros resultados experimentales dados en la tabla 14.2.

Una vez que tenemos tanto la ley de velocidad como el valor de la constante de velocidad de una reacción, podemos calcular la velocidad de reacción para cualquier conjunto de concentraciones. Por ejemplo, si utilizamos la ecuación 14.6 y $k = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, podemos calcular la velocidad para $[\text{NH}_4^+] = 0.100 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2^-] = 0.100 \text{ M}$:

$$\text{Velocidad} = (2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.100 \text{ M})(0.100 \text{ M}) = 2.7 \times 10^{-6} \text{ M/s}$$

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Qué es una ley de velocidad? (b) ¿Cuál es el nombre de la cantidad k en cualquier ley de velocidad?

Órdenes de reacción: los exponentes en la ley de velocidad

Las leyes de velocidad para la mayoría de las reacciones tienen la forma general

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \dots \quad [14.8]$$

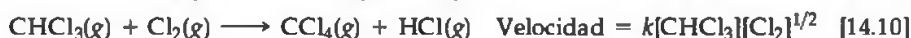
Los exponentes m y n en la ley de velocidad se conocen como **órdenes de reacción**. Por ejemplo, considere de nuevo la ley de velocidad para la reacción de NH_4^+ con NO_2^- :

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Debido a que el exponente de $[\text{NH}_4^+]$ es 1, la velocidad es de *primer orden* con respecto a NH_4^+ . La velocidad también es de primer orden con respecto a NO_2^- (el exponente "1" no se muestra explícitamente en las leyes de velocidad). El **orden general de la reacción** es la suma de los órdenes con respecto a cada reactivo en la ley de velocidad. Entonces, la ley de velocidad tiene un orden de reacción general de $1 + 1 = 2$, y la reacción es de *segundo orden general*.

Los exponentes en una ley de velocidad indican cómo la velocidad se ve afectada por la concentración de cada reactivo. Debido a que la velocidad a la que reacciona el NH_4^+ con el NO_2^- depende de la $[\text{NH}_4^+]$ elevada a la primera potencia, la velocidad se duplica cuando $[\text{NH}_4^+]$ se duplica, se triplica cuando $[\text{NH}_4^+]$ se triplica, y así sucesivamente. Asimismo, si se duplica o se triplica $[\text{NO}_2^-]$, la velocidad se duplica o se triplica. Si una ley de velocidad es de segundo orden con respecto a un reactivo, $[\text{A}]^2$, entonces duplicar la concentración de esa sustancia ocasiona que la velocidad de reacción se cuadruplique ($(2)^2 = 4$), y triplicar la concentración ocasiona que la velocidad aumente nueve veces ($(3)^2 = 9$).

Los siguientes son algunos ejemplos adicionales sobre las leyes de velocidad:



Aunque los exponentes de una ley de velocidad en ocasiones son los mismos que los coeficientes de la ecuación balanceada, éste no es necesariamente el caso, como vemos en las ecuaciones 14.9 y 14.10. *Los valores de estos exponentes deben determinarse de forma experimental*. En la mayoría de las leyes de velocidad, los órdenes de reacción son 0, 1 o 2. Sin embargo, en ocasiones encontramos leyes de velocidad en las que el orden de reacción es fraccionario (como en la ecuación 14.10) o incluso negativo.

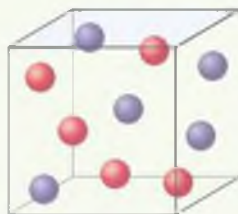
PIÉNSELO UN POCO

La ley de velocidad determinada de forma experimental para la reacción $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ es velocidad = $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. (a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción en esta ley de velocidad? (b) ¿Duplicar la concentración de NO tiene el mismo efecto sobre la velocidad, que duplicar la concentración de H_2 ?

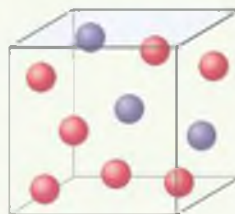
■ EJERCICIO RESUELTO 14.4

Relación de la ley de velocidad con el efecto de la concentración sobre la velocidad

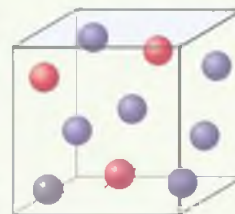
Considere una reacción $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$, en la que la velocidad = $k[\text{A}][\text{B}]^2$. Cada una de las siguientes cajas representa una mezcla de reacción en la que A aparece como esferas rojas y B como esferas púrpuras. Clasifique estas mezclas en orden de velocidad de reacción creciente.



(1)



(2)



(3)

SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan tres cajas que contienen distintas cantidades de esferas que representan mezclas con diferentes concentraciones de reactivo. Se nos pide utilizar la ley de velocidad dada y las composiciones de las cajas para clasificar las mezclas en orden de velocidades de reacción crecientes.

Estrategia: Como las tres cajas tienen el mismo volumen, podemos colocar el número de esferas de cada tipo en la ley de velocidad y calcular la velocidad en cada caja.

Resolución: La caja 1 contiene 5 esferas rojas y 5 púrpuras, lo que da una velocidad de

$$\text{Caja 1: Velocidad} = k(5)(5)^2 = 125k$$

La caja 2 contiene 7 esferas rojas y 3 púrpuras:

$$\text{Caja 2: Velocidad} = k(7)(3)^2 = 63k$$

La caja 3 contiene 3 esferas rojas y 7 púrpuras:

$$\text{Caja 3: Velocidad} = k(3)(7)^2 = 147k$$

La velocidad más lenta es $63k$ (caja 2), y la más rápida es $147k$ (caja 3). Así, las velocidades varían en el orden $2 < 1 < 3$.

Comprobación: Cada caja contiene 10 esferas. La ley de velocidad indica que en este caso [B] tiene más influencia sobre la velocidad que [A], debido a que B tiene un orden de reacción más elevado. Por lo tanto, la mezcla con la concentración más elevada de B (la que tiene más esferas púrpuras) debe reaccionar más rápido. Este análisis confirma el orden $2 < 1 < 3$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Suponga que $\text{velocidad} = k[A][B]$ y clasifique las mezclas representadas en el Ejercicio resuelto anterior en orden de velocidad creciente.

Respuesta: $2 = 3 < 1$.

Unidades de las constantes de velocidad

Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden general de reacción de la ley de velocidad. Por ejemplo, en una reacción que es de segundo orden general, las unidades de la constante de velocidad deben cumplir la ecuación:

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de la constante de velocidad}) (\text{unidades de concentración})^2$$

Así, en nuestras unidades usuales de concentración y tiempo

$$\text{Unidades de la constante de la velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{(\text{unidades de concentración})^2} = \frac{M/s}{M^2} = M^{-1} s^{-1}$$

■ EJERCICIO RESUELTO 14.5 | Determinar los órdenes de reacción y las unidades de las constantes de velocidad

(a) ¿Cuáles son los órdenes generales de reacción para las reacciones descritas en las ecuaciones 14.9 y 14.10? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para la ley de velocidad de la ecuación 14.9?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con dos leyes de velocidad y se nos pide expresar (a) el orden general de reacción de cada una y (b) las unidades de la constante de velocidad para la primera reacción.

Estrategia: El orden general de reacción es la suma de los exponentes de la ley de velocidad. Las unidades de la constante de velocidad, k , se encuentran utilizando las unidades normales de velocidad (M/s) y de concentración (M) en la ley de velocidad, y aplicando el álgebra para despejar k .

Resolución: (a) La velocidad de la reacción en la ecuación 14.9 es de primer orden con respecto al N_2O_5 y de primer orden general. La reacción representada por la ecuación 14.10 es de primer orden con respecto al $CHCl_3$ y de un medio orden con respecto al Cl_2 . El orden general de reacción es de tres medios.

(b) En el caso de la ley de velocidad para la ecuación 14.9, tenemos

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de la constante de velocidad})(\text{unidades de concentración})$$

Entonces,

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{\text{unidades de concentración}} = \frac{M/s}{M} = s^{-1}$$

Observe que las unidades de la constante de velocidad cambian conforme cambia el orden general de la reacción.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuál es el orden de reacción del reactivo H_2 en la ecuación 14.11? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad de la ecuación 14.11?

Respuestas: (a) 1, (b) $M^{-1} s^{-1}$.

Uso de las velocidades iniciales para determinar las leyes de velocidad

La ley de velocidad de cualquier reacción química debe determinarse de manera experimental; no es posible predecirla sólo observando la ecuación química. Con frecuencia determinamos la ley de velocidad de una reacción a través del mismo método que aplicamos a los datos de la tabla 14.2: observamos el efecto de cambiar las concentraciones iniciales de los reactivos sobre la velocidad inicial de la reacción.

Hemos visto que las leyes de velocidad de la mayoría de las reacciones tienen la forma general

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \dots$$

Así, la tarea de determinar la ley de velocidad se convierte en la determinación de los órdenes de reacción m y n . En la mayoría de las reacciones los órdenes de reacción son 0, 1 o 2. Si una reacción es de orden cero con respecto a un reactivo específico, cambiar su concentración no afectará a la velocidad (siempre y cuando algo del reactivo esté presente), ya que cualquier concentración elevada a la potencia cero es igual a 1. Por otra parte, hemos visto que cuando una reacción es de primer orden con respecto a un reactivo, cambiar la concentración de dicho reactivo producirá cambios proporcionales en la velocidad. Entonces, cuando se duplica la concentración se duplicará la velocidad, y así sucesivamente. Por último, cuando la ley de velocidad es de segundo orden con respecto a un reactivo en particular, duplicar su concentración ocasiona que la velocidad aumente en un factor de $2^2 = 4$, triplicar su concentración ocasiona que la velocidad aumente en un factor de $3^2 = 9$, y así sucesivamente.

Al trabajar con leyes de velocidad es importante darse cuenta de que la *velocidad* de una reacción depende de la concentración, pero la *constante de velocidad* no depende de ella. Como veremos más adelante en este capítulo, la constante de velocidad (y por lo tanto la velocidad de reacción) se ve afectada por la temperatura y por la presencia de un catalizador.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.6 Determinar la ley de velocidad a partir de datos de velocidad inicial

Se midió la velocidad inicial de una reacción $A + B \longrightarrow C$ para varias concentraciones iniciales distintas de A y B, y los resultados son los siguientes:

Número de experimento	[A] (M)	[B] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.100	0.100	4.0×10^{-5}
2	0.100	0.200	4.0×10^{-5}
3	0.200	0.100	16.0×10^{-5}

A partir de estos datos, determine (a) la ley de velocidad para la reacción, (b) la constante de velocidad, (c) la velocidad de reacción cuando $[A] = 0.050 \text{ M}$ y $[B] = 0.100 \text{ M}$.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con una tabla de datos que relaciona las concentraciones de reactivos con velocidades iniciales de reacción y se nos pide determinar (a) la ley de velocidad, (b) la constante de velocidad y (c) la velocidad de reacción para un conjunto de concentraciones que no aparece en la tabla.

Estrategia: (a) Suponemos que la ley de velocidad tiene la siguiente forma: $\text{velocidad} = k[A]^m[B]^n$; entonces debemos utilizar los datos proporcionados para deducir los órdenes de reacción m y n . Para hacerlo, determinamos cómo los cambios en la concentración modifican la velocidad. (b) Una vez que conocemos m y n , utilizamos la ley de velocidad y uno de los conjuntos de datos para determinar la constante de velocidad, k . (c) Ahora que conocemos tanto la constante de velocidad como los órdenes de reacción, podemos utilizar la ley de velocidad con las concentraciones dadas para calcular la velocidad.

Resolución: (a) Cuando pasamos del experimento 1 al 2, $[A]$ se mantiene constante y $[B]$ se duplica. Así, este par de experimentos muestra cómo $[B]$ afecta a la velocidad, lo que nos permite deducir el orden de la ley de velocidad con respecto a B. Como la velocidad es la misma cuando $[B]$ se duplica, la concentración de B no tiene efecto sobre la velocidad de reacción. La ley de velocidad por lo tanto es de orden cero con respecto a B (es decir, $n = 0$).

En los experimentos 1 y 3, $[B]$ se mantiene constante, y estos datos muestran cómo $[A]$ afecta a la velocidad. Mantener $[B]$ constante mientras se duplica $[A]$ ocasiona que la velocidad aumente cuatro veces. Este resultado indica que la velocidad es proporcional a $[A]^2$ (es decir, la reacción es de segundo orden con respecto a A). Por lo tanto, la ley de velocidad es

$$\text{Velocidad} = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

Podríamos haber llegado a esta ley de velocidad de una manera más formal considerando la relación entre las velocidades de los dos experimentos:

Si utilizamos la ley de velocidad, tenemos

2^n es igual a 1, sólo bajo una condición:

Podemos deducir el valor de m de forma similar:

Utilizando la ley de velocidad, tenemos

Como $2^m = 4$, concluimos que

(b) A partir de la ley de velocidad y de los datos del experimento 1, tenemos

(c) Utilizando la ley de velocidad del inciso (a) y la constante de velocidad del inciso (b), tenemos

Debido a que [B] no es parte de la ley de velocidad, resulta irrelevante para la velocidad si al menos hay un poco de B presente para reaccionar con A.

Comprobación: Una buena forma de comprobar nuestra ley de velocidad es utilizar las concentraciones del experimento 2 o 3 y ver si podemos calcular correctamente la velocidad. Si utilizamos los datos del experimento 3, tenemos

$$\text{Velocidad} = k[A]^2 = (4.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.200 \text{ M})^2 = 1.6 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

Así, la ley de velocidad reproduce correctamente los datos y proporciona tanto el número correcto como las unidades adecuadas de la velocidad.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Los siguientes datos se midieron para la reacción de óxido nítrico con hidrógeno:



Número de experimento	[NO] (M)	[H ₂] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.10	0.10	1.23×10^{-3}
2	0.10	0.20	2.46×10^{-3}
3	0.20	0.10	4.92×10^{-3}

(a) Determine la ley de velocidad para esta reacción. (b) Calcule la constante de velocidad. (c) Calcule la velocidad cuando [NO] = 0.050 M y [H₂] = 0.150 M

Respuestas: (a) velocidad = $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$; (b) $1.2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; (c) velocidad = $4.5 \times 10^{-4} \text{ M/s}$.

14.4 CAMBIO DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO

Las leyes de velocidad que hemos estudiado hasta ahora nos permiten calcular la velocidad de una reacción a partir de la constante de velocidad y de las concentraciones de los reactivos. Estas leyes de velocidad también pueden convertirse en ecuaciones que muestren la relación entre las concentraciones de los reactivos o productos y el tiempo. Las matemáticas que se necesitan para lograr esta conversión involucran al cálculo. No esperamos que pueda realizar las operaciones de cálculo, sin embargo, debe poder utilizar las ecuaciones resultantes. Aplicaremos esta conversión a dos de las leyes de velocidad más sencillas: aquellas que son de primer orden general y las que son de segundo orden general.

Reacciones de primer orden

Una **reacción de primer orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia. Para una reacción del tipo $A \longrightarrow \text{productos}$, la ley de velocidad puede ser de primer orden:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

Esta forma de la ley de velocidad, la cual expresa cómo la velocidad depende de la concentración, se conoce como *ley de velocidad diferencial*. Si utilizamos una operación de cálculo llamada integración, esta relación puede transformarse en una ecuación que relaciona la concentración de A al inicio de la reacción, $[A]_0$, con su concentración en cualquier otro tiempo t , $[A]_t$:

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{o} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad [14.12]$$

Esta forma de la ley de velocidad se conoce como *ley de velocidad integrada*. La función "ln" de la ecuación 14.12 es el logaritmo natural (Apéndice A.2). La ecuación 14.12 también se puede reordenar y escribirse como:

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad [14.13]$$

Las ecuaciones 14.12 y 14.13 pueden utilizarse con cualesquiera unidades de concentración, siempre y cuando las unidades sean las mismas para $[A]_t$ y $[A]_0$.

En el caso de una reacción de primer orden, la ecuación 14.12 o 14.13 puede utilizarse de varias formas. Dada cualquiera de las tres siguientes cantidades, podemos despejar la cuarta: k , t , $[A]_0$ y $[A]_t$. De este modo, puede utilizar estas ecuaciones, por ejemplo, para determinar: (1) la concentración restante de un reactivo en cualquier momento después de iniciada la reacción, (2) el tiempo requerido para que reaccione una fracción dada de muestra o (3) el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya hasta cierto nivel.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.7 | Uso de la ley de velocidad integrada de primer orden

La descomposición de cierto insecticida en agua sigue la cinética de primer orden con una constante de velocidad de 1.45 año^{-1} a 12°C . Una cantidad de este insecticida se desecha en un lago el 1 de junio, lo que da lugar a una concentración de $5.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$. Suponga que la temperatura promedio del lago es de 12°C . (a) ¿Cuál es la concentración del insecticida el 1 de junio del siguiente año? (b) ¿Cuánto tiempo se necesitará para que la concentración del insecticida disminuya a $3.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la constante de velocidad para una reacción que cumple la cinética de primer orden, así como con información sobre las concentraciones y tiempos, y se nos pide calcular cuánto reactivo (insecticida) queda después de un año. También debemos determinar el intervalo de tiempo necesario para alcanzar una concentración específica de insecticida. Como el ejercicio proporciona el tiempo en el inciso (a) y pide que lo determinemos en el inciso (b), sabemos que necesitamos la ley de velocidad integrada, ecuación 14.13.

Estrategia: (a) Nos dan $k = 1.45 \text{ año}^{-1}$, $t = 1.00 \text{ año}$ y $[\text{insecticida}]_0 = 5.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, por lo que podemos despejar $[\text{insecticida}]_t$ de la ecuación 14.13. (b) Tenemos $k = 1.45 \text{ año}^{-1}$, $[\text{insecticida}]_0 = 5.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ y $[\text{insecticida}]_t = 3.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, por lo que podemos despejar el tiempo, t , de la ecuación 14.13.

Resolución: (a) Si sustituimos las cantidades conocidas en la ecuación 14.13, tenemos

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}} = -(1.45 \text{ año}^{-1})(1.00 \text{ año}) + \ln(5.0 \times 10^{-7})$$

Utilizamos la función ln de una calculadora para evaluar el segundo término de la derecha, y obtenemos

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}} = -1.45 + (-14.51) = -15.96$$

Para obtener $[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}}$, utilizamos la función inversa del logaritmo natural, o e^x , en la calculadora:

$$[\text{insecticida}]_{t=1 \text{ año}} = e^{-15.96} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$$

Observe que las unidades de concentración para $[A]_t$ y $[A]_0$ deben ser las mismas.

(b) De nuevo si sustituimos en la ecuación 14.13, con $[\text{insecticida}]_t = 3.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, obtenemos

$$\ln(3.0 \times 10^{-7}) = -(1.45 \text{ año}^{-1})(t) + \ln(5.0 \times 10^{-7})$$

Despejamos t , y tenemos

$$\begin{aligned} t &= -[\ln(3.0 \times 10^{-7}) - \ln(5.0 \times 10^{-7})]/1.45 \text{ año}^{-1} \\ &= -(-15.02 + 14.51)/1.45 \text{ año}^{-1} = 0.35 \text{ año} \end{aligned}$$

Comprobación: En el inciso (a) la concentración que quedó después de 1.00 año (es decir, $1.2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$) es menor que la concentración original ($5.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$), como debe ser. En el inciso (b), la concentración dada ($3.0 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$) es mayor que la que quedó después de 1.00 año, lo que indica que el tiempo debe ser menor que un año. Entonces, $t = 0.35$ año es una respuesta razonable.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de éter dimetilico, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, a 510°C es un proceso de primer orden con una constante de velocidad de $6.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$:



Si la presión inicial del $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ es de 135 torr, ¿cuál es la presión después de 1420 s?

Respuesta: 51 torr.

La ecuación 14.13 puede utilizarse para comprobar si una reacción es de primer orden y para determinar su constante de velocidad. Esta ecuación tiene la forma de la ecuación general de una línea recta, $y = mx + b$, en la que m es la pendiente y b es la intersección de la línea con el eje y (Apéndice A.4):

$$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$

y $=$ $m \cdot x +$ b

Por lo tanto, para una reacción de primer orden, una gráfica de $\ln[A]_t$ en función del tiempo da una línea recta con una pendiente de $-k$ y una intersección con y de $\ln[A]_0$. Una reacción que no es de primer orden, no producirá una línea recta.

Como ejemplo, considere la conversión de metil isonitrilo (CH_3NC) en acetonitrilo (CH_3CN) (Figura 14.6 ▶). Como los experimentos muestran que la reacción es de primer orden, podemos escribir la ecuación de velocidad:

$$\ln[\text{CH}_3\text{NC}]_t = -kt + \ln[\text{CH}_3\text{NC}]_0$$

La figura 14.7(a) ▼ muestra cómo varía la presión del metil isonitrilo con el tiempo a medida que se reacomoda en la fase gaseosa a 198.9°C . Podemos emplear la presión como una unidad de la concentración de un gas, debido a que, según la ley del gas ideal, la presión es directamente proporcional al número de moles por unidad de volumen. La figura 14.7(b) muestra una gráfica del logaritmo natural de la presión en función del tiempo, una gráfica que produce una línea recta. La pendiente de esta línea es $-5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (debe comprobar esto por usted mismo, pero recuerde que su resultado puede variar un poco del nuestro debido a las imprecisiones asociadas con la lectura de la gráfica). Como la pendiente de la línea es igual a $-k$, la constante de velocidad para esta reacción es igual a $5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



Metil isonitrilo

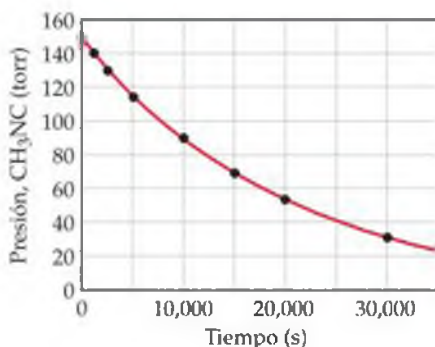


Acetonitrilo

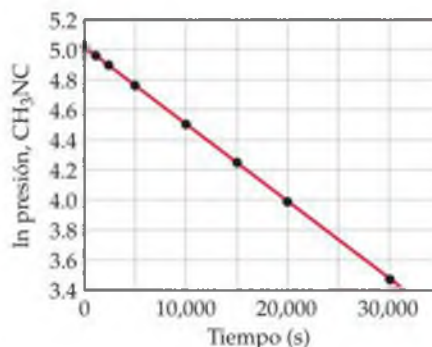
▲ **Figura 14.6 Una reacción de primer orden.** La transformación del metil isonitrilo (CH_3NC) en acetonitrilo (CH_3CN) es un proceso de primer orden. El metil isonitrilo y el acetonitrilo son isómeros, moléculas que tienen los mismos átomos dispuestos de forma distinta. Esta reacción se conoce como reacción de isomerización.

PIÉNSELO UN POCO

¿En la figura 14.7(a) y (b), qué representa la intersección de la línea con el eje y ?



(a)



(b)

◀ **Figura 14.7 Datos cinéticos para la conversión de metil isonitrilo.** (a) Variación de la presión parcial del metil isonitrilo (CH_3NC) con el tiempo durante la reacción $\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ a 198.9°C . (b) Gráfica del logaritmo natural de la presión del CH_3NC como una función del tiempo. El hecho de que los datos se adaptan a una línea recta confirma que la ley de velocidad es de primer orden.

Reacciones de segundo orden

Una **reacción de segundo orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración del reactivo elevada a la segunda potencia, o de las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada una elevada a la primera potencia. Por cuestiones de simplicidad, consideremos reacciones del tipo $A \longrightarrow \text{productos}$ o $A + B \longrightarrow \text{productos}$, las cuales son de segundo orden con respecto a un solo reactivo, A:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

Por medio del cálculo, esta ley de velocidad diferencial puede utilizarse para derivar la siguiente ley de velocidad integrada:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad [14.14]$$

Esta ecuación, como la 14.13, tiene cuatro variables, k , t , $[A]_0$ y $[A]_t$, y podemos calcular cualquiera de ellas si conocemos las otras tres. La ecuación 14.14 también tiene la forma de una línea recta ($y = mx + b$). Si la reacción es de segundo orden, una gráfica de $1/[A]_t$ en función de t producirá una línea recta con una pendiente igual a k y una intersección con el eje y igual a $1/[A]_0$. Una forma de distinguir las leyes de velocidad de primer y segundo orden es graficar tanto $\ln[A]_t$ como $1/[A]_t$ en función de t . Si la gráfica de $\ln[A]_t$ es lineal, la reacción es de primer orden; si la gráfica de $1/[A]_t$ es lineal, la reacción es de segundo orden.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.8 Determinar el orden de reacción a partir de la ley de velocidad integrada

Los siguientes datos se obtuvieron de la descomposición en fase gaseosa del dióxido de nitrógeno a 300 °C, $\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$:

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (M)
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

¿La reacción es de primer o segundo orden con respecto al NO_2 ?

SOLUCIÓN

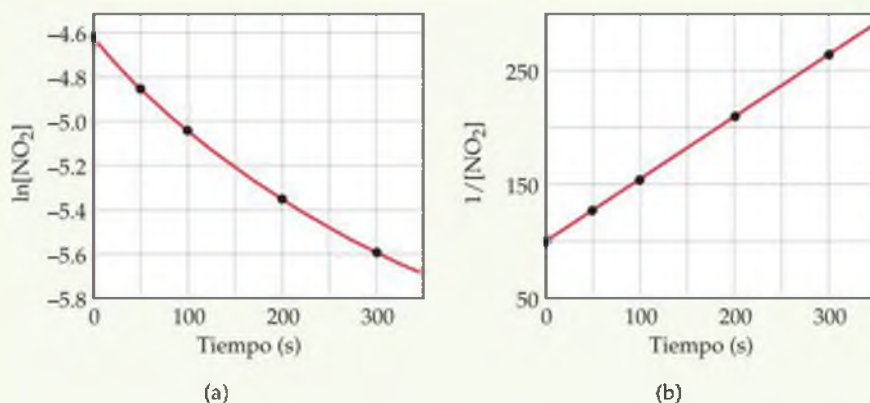
Análisis: Contamos con las concentraciones de un reactivo a diferentes tiempos durante la reacción, y se nos pide determinar si la reacción es de primer o segundo orden.

Estrategia: Podemos graficar $\ln[\text{NO}_2]$ y $1/[\text{NO}_2]$ en función del tiempo. Una de las dos será lineal, lo que nos indicará si la reacción es de primer o segundo orden.

Resolución: Para graficar $\ln[\text{NO}_2]$ y $1/[\text{NO}_2]$ en función del tiempo, primero preparemos la siguiente tabla a partir de los datos dados:

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (M)	$\ln[\text{NO}_2]$	$1/[\text{NO}_2]$
0.0	0.01000	-4.605	100
50.0	0.00787	-4.845	127
100.0	0.00649	-5.037	154
200.0	0.00481	-5.337	208
300.0	0.00380	-5.573	263

Como muestra la figura 14.8 ► sólo la gráfica de $1/[\text{NO}_2]$ en función del tiempo es lineal. Entonces, la reacción cumple a una ley de velocidad de segundo orden: $\text{velocidad} = k[\text{NO}_2]^2$. A partir de la pendiente de la línea recta de esta gráfica, determinamos que $k = 0.543 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la desaparición de NO_2 .



▲ **Figura 14.8 Datos cinéticos de la descomposición de NO_2 .** La reacción es $\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$, y los datos se registraron a 300°C . (a) Una gráfica de $\ln[\text{NO}_2]$ en función del tiempo no es lineal, lo que indica que la reacción no es de primer orden con respecto al NO_2 . (b) Una gráfica de $1/[\text{NO}_2]$ en función del tiempo es lineal, lo que indica que la reacción es de segundo orden con respecto al NO_2 .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere de nuevo la descomposición de NO_2 que explicamos en el Ejercicio resuelto anterior. La reacción es de segundo orden en NO_2 , con $k = 0.543 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si la concentración inicial del NO_2 en un recipiente cerrado es de 0.0500 M , ¿cuál es la concentración que queda después de 0.500 h ?

Respuesta: Utilizando la ecuación 14.14, encontramos que $[\text{NO}_2] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Vida media

La **vida media** de una reacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo llegue a la mitad de su valor inicial, $[\text{A}]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [\text{A}]_0$. La vida media es una forma conveniente de describir qué tan rápido ocurre una reacción, sobre todo si se trata de un proceso de primer orden. Una reacción rápida tendrá una vida media corta.

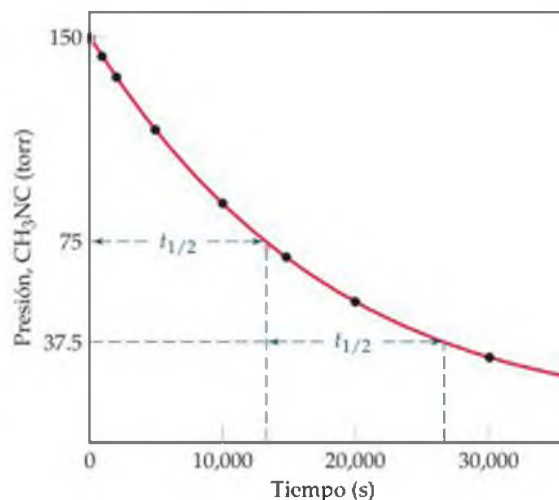
Podemos determinar la vida media de una reacción de primer orden sustituyendo $[\text{A}]_{t_{1/2}}$ en la ecuación 14.12:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\frac{1}{2}[\text{A}]_0}{[\text{A}]_0} &= -kt_{1/2} \\ \ln \frac{1}{2} &= -kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= -\frac{\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{0.693}{k} \end{aligned} \quad [14.15]$$

A partir de la ecuación 14.15 vemos que $t_{1/2}$ para una ley de velocidad de primer orden no depende de la concentración inicial. Como consecuencia, la vida media permanece constante durante la reacción. Por ejemplo, si la concentración del reactivo es 0.120 M en algún momento durante la reacción, ésta tendrá una concentración de $\frac{1}{2}(0.120 \text{ M}) = 0.060 \text{ M}$ después de una vida media. Después de que pasa una vida media más, la concentración disminuirá a 0.030 M , y así sucesivamente. La ecuación 14.15 también indica que podemos calcular $t_{1/2}$ para una reacción de primer orden, si conocemos k , o calcular k si conocemos $t_{1/2}$.

En la gráfica de la figura 14.9 se muestra el cambio de la concentración en función del tiempo para el rearrreglo de primer orden del metil isonitrilo a 198.9°C . La primera vida media aparece a $13,600 \text{ s}$ (es decir, 3.78 h). Después de otros $13,600 \text{ s}$, la concentración del isonitrilo ha disminuido a la mitad de la mitad, o un cuarto de la concentración original. En una reacción de primer orden, la concentración del reactivo disminuye en $\frac{1}{2}$ en cada una de las series de intervalos de tiempo regularmente espaciados, es decir, $t_{1/2}$. El concepto de vida media se utiliza mucho para describir la desintegración radiactiva, un proceso de primer orden que explicaremos detalladamente en la sección 21.4.

▼ **Figura 14.9 Vida media de una reacción de primer orden.** La presión del metil isonitrilo como una función del tiempo muestra dos vidas medias sucesivas de la reacción de isomerización descrita en la figura 14.6.



La química en acción

BROMURO DE METILO EN LA ATMÓSFERA

Cuando hay muchas moléculas pequeñas que contienen enlaces carbono-cloro o carbono-bromo presentes en la estratosfera, son capaces de reaccionar con ozono (O_3) y así contribuir a la destrucción de la capa de ozono de la Tierra. El que una molécula con halógeno contribuya de forma importante a la destrucción de la capa de ozono depende en parte del tiempo de vida promedio de la molécula en la atmósfera. Se necesita mucho tiempo para que las moléculas formadas en la superficie terrestre se difundan a través de la atmósfera inferior (llamada troposfera) y entre a la estratosfera, en donde se localiza la capa de ozono (Figura 14.10 ▶). La descomposición en la atmósfera inferior compite con la difusión en la estratosfera.

Los muy controvertidos clorofluorocarbonos, o CFCs, contribuyen a la destrucción de la capa de ozono, porque tienen tiempos de vida muy largos en la troposfera. Por lo tanto, permanecen el tiempo suficiente para que una fracción importante de moléculas encuentre su camino hacia la estratosfera.

Otra molécula sencilla que tiene el potencial de destruir la capa de ozono estratosférica es el bromuro de metilo (CH_3Br). Esta sustancia tiene muchos usos, incluyendo el tratamiento antifúngico de las semillas vegetales, por lo que en el pasado ha sido producido en grandes cantidades (aproximadamente 150 millones de libras por año en todo el mundo durante 1997). En la estratosfera, el enlace $C-Br$ se rompe debido a la absorción de radiación de longitud de onda corta. Los átomos de Br resultantes catalizan la descomposición del O_3 .

El bromuro de metilo se elimina de la atmósfera inferior a través de una serie de mecanismos, incluyendo una reacción lenta con agua de mar:



Para determinar la importancia potencial del CH_3Br en la destrucción de la capa de ozono, es importante saber qué tan rápido la reacción de la ecuación 14.16 y todas las demás reacciones juntas eliminan el CH_3Br de la atmósfera antes de que pueda difundirse en la estratosfera.

Los científicos han realizado investigaciones para estimar el tiempo de vida promedio del CH_3Br en la atmósfera terrestre. Hacer tal estimación es difícil; no puede realizarse en experimentos de laboratorio, debido a que las condiciones atmosféricas del planeta son demasiado complejas para simularlas en el laboratorio. En su lugar, los científicos han recolectado cerca de 4000 muestras de la atmósfera durante vuelos de aviones sobre el Océano Pacífico, y las han analizado para detectar la presencia de



▲ **Figura 14.10 Distribución y destino del bromuro de metilo en la atmósfera.** Parte del CH_3Br se elimina de la atmósfera por descomposición, y algo se difunde hacia la estratosfera, en donde contribuye a la destrucción de la capa de ozono. Las velocidades relativas de descomposición y difusión determinan la proporción en que el bromuro de metilo está involucrado en la destrucción de la capa de ozono.

diversas sustancias orgánicas traza, incluyendo el bromuro de metilo. A partir de un análisis detallado de las concentraciones, fue posible estimar el *tiempo de residencia atmosférica* del CH_3Br .

El tiempo de residencia atmosférica se relaciona con la vida media del CH_3Br en la atmósfera inferior, suponiendo que se descompone mediante un proceso de primer orden. De los datos experimentales se estima que la vida media del bromuro de metilo en la atmósfera inferior es de 0.8 ± 0.1 año. Es decir, una colección de moléculas de CH_3Br presente en cualquier momento dado se descompondrá, en promedio, un 50% después de 0.8 años, el 75% se descompondrá después de 1.6 años, y así sucesivamente. Una vida media de 0.8 años, aunque es relativamente corta, es lo suficientemente larga para que el CH_3Br contribuya de forma importante a la destrucción de la capa de ozono. En 1997 se acordó internacionalmente que para 2005 eliminar de manera paulatina el uso de bromuro de metilo en los países desarrollados. Sin embargo, en años recientes se han solicitado y otorgado permisos para utilizarlo en situaciones agrícolas críticas. No obstante, en 2005 la producción mundial disminuyó a 30 millones de libras, dos terceras partes de las cuales se utiliza en Estados Unidos.

Ejercicio relacionado: 14.111.

PIÉNSELO UN POCO

Si una disolución que contiene 10.0 g de una sustancia reacciona con una cinética de primer orden, ¿cuántos gramos quedan después de tres vidas medias?

■ EJERCICIO RESUELTO 14.9 Determinar la vida media de una reacción de primer orden

La reacción de C_4H_9Cl con agua es una reacción de primer orden. La figura 14.4 muestra cómo cambia la concentración de C_4H_9Cl con el tiempo a una cierta temperatura. (a) A partir de esa gráfica, calcule la vida media de esta reacción. (b) Utilice la vida media del inciso (a) para calcular la constante de velocidad.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide estimar la vida media de una reacción a partir de una gráfica de concentración en función del tiempo, y después utilizar la vida media para calcular la constante de velocidad de la reacción.

Estrategia: (a) Para estimar la vida media podemos seleccionar una concentración y luego determinar el tiempo requerido para que la concentración disminuya a la mitad de ese valor. (b) Utilizamos la ecuación 14.15 para calcular la constante de velocidad a partir de la vida media.

Resolución: (a) A partir de la gráfica vemos que el valor inicial de $[C_4H_9Cl]$ es 0.1000 M. La vida media para esta reacción de primer orden es el tiempo necesario para que $[C_4H_9Cl]$ disminuya a 0.050 M, lo cual podemos obtener de la gráfica. Este punto se encuentra aproximadamente a los 340 s. (b) Si despejamos k de la ecuación 14.15, tenemos

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{340 \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Comprobación: Al final de la segunda vida media, la cual ocurre a los 680 s, la concentración debe haber disminuido de nuevo en un factor de 2, a 0.025 M. Si observamos la gráfica, vemos que éste es el caso.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Utilizando la ecuación 14.15, calcule $t_{1/2}$ para la descomposición del insecticida descrito en el Ejercicio resuelto 14.7. (b) ¿Cuánto tiempo se necesita para que la concentración del insecticida llegue a un cuarto del valor inicial?

Respuestas: (a) 0.478 año = 1.51×10^7 s; (b) se necesitan dos vidas medias, $2(0.478 \text{ año}) = 0.956 \text{ año}$.

En contraste con el comportamiento de las reacciones de primer orden, la vida media para las reacciones de segundo orden y otras depende de las concentraciones de los reactivos, y por lo tanto cambia conforme progresa la reacción. Si utilizamos la ecuación 14.14, vemos que la vida media de una reacción de segundo orden es

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad [14.17]$$

En este caso la vida media depende de la concentración inicial del reactivo; entre más baja sea la concentración inicial, mayor resulta la vida media.

PIÉNSELO UN POCO

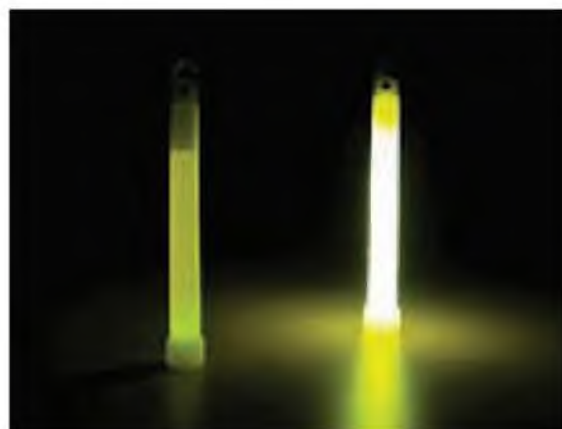
¿Cómo cambia la vida media de una reacción de segundo orden conforme avanza la reacción?

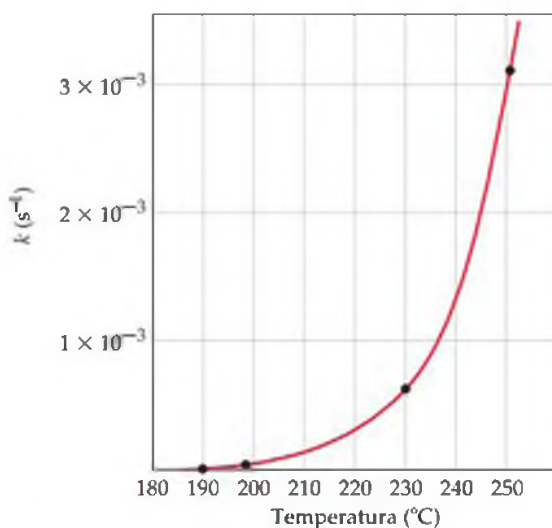
14.5 TEMPERATURA Y VELOCIDAD

Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan conforme aumenta la temperatura. Por ejemplo, la masa con levadura sube más rápido a temperatura ambiente que cuando se refrigera, y las plantas crecen más rápido en un clima cálido que en uno frío. Podemos ver literalmente el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción si observamos una reacción de quimiluminiscencia (una que produce luz). El resplandor característico de las luciérnagas es un ejemplo conocido de quimiluminiscencia. Otro es la luz producida por las barras luminosas Cyalume®, las cuales contienen sustancias químicas que cuando se mezclan producen quimiluminiscencia. Como se aprecia en la figura 14.11 ►, estas barras luminosas producen una luz más brillante cuando se encuentran a una temperatura más elevada. La cantidad de luz producida es mayor, debido a que la velocidad de la reacción es más rápida a una temperatura más elevada. Aunque el resplandor de la barra luminosa es más brillante al principio, su luminiscencia también se extingue más rápido.

¿Cómo se refleja este efecto de la temperatura, observado de manera experimental, en la expresión de velocidad? La velocidad mayor a

▼ **Figura 14.11** La temperatura influye en la velocidad de la reacción de quimiluminiscencia de las barras luminosas Cyalume®. A una temperatura más elevada, la reacción en un principio es más rápida y produce una luz más brillante.





▲ **Figura 14.12 Dependencia de la constante de velocidad de la temperatura.** Los datos muestran la variación de la constante de velocidad de primer orden para el rearreglo del metil isonitrilo como una función de la temperatura. Los cuatro puntos indicados se utilizan en el Ejercicio resuelto 14.11.

temperaturas elevadas se debe a que la constante de velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura. Por ejemplo, consideremos la reacción de primer orden $\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ (Figura 14.6). La figura 14.12 ◀ muestra la constante de velocidad para esta reacción como una función de la temperatura. La constante de velocidad y, por lo tanto, la velocidad de la reacción aumentan rápido con la temperatura; aproximadamente se duplican por cada aumento de 10 °C.

Modelo de colisiones

Hemos visto que las velocidades de reacción son influenciadas por las concentraciones de los reactivos y por la temperatura. El **modelo de colisiones**, el cual se basa en la teoría cinética molecular (Sección 10.7), explica estos dos efectos en el nivel molecular. La idea fundamental del modelo de colisiones es que las moléculas deben chocar para que reaccionen. Entre mayor sea el número de colisiones que ocurren por segundo, mayor será la velocidad de reacción. Por lo tanto, conforme aumenta la concentración de las moléculas del reactivo, aumenta el número de colisiones, lo que da lugar a un aumento en la velocidad de reacción. De acuerdo con la teoría cinética-molecular de los gases, al aumentar la temperatura se aumentan las velocidades moleculares. Entre más rápido

se mueven las moléculas, colisionan con más fuerza (con más energía) y con más frecuencia, lo que provoca un aumento en las velocidades de reacción.

Sin embargo, para que la reacción se lleve a cabo, se necesita más que una simple colisión. En la mayoría de las reacciones, sólo una fracción mínima de colisiones origina una reacción. Por ejemplo, en una mezcla de H_2 y I_2 a temperaturas y presiones ordinarias, cada molécula experimenta aproximadamente 10^{10} colisiones por segundo. Si cada colisión entre el H_2 y el I_2 diera como resultado la formación de HI , la reacción terminaría en mucho menos que un segundo. En cambio, a temperatura ambiente la reacción avanza muy lentamente. Sólo aproximadamente una de cada 10^{13} colisiones produce una reacción. ¿Qué evita que la reacción ocurra más rápidamente?



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la idea fundamental del modelo de colisiones?

El factor orientación

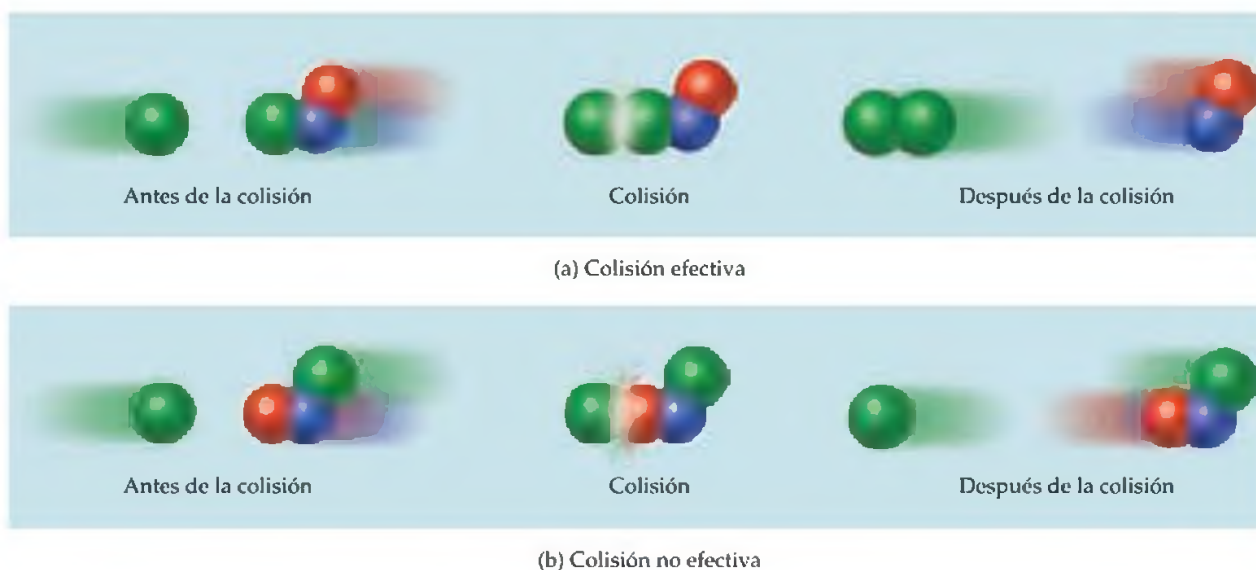
En la mayoría de las reacciones, las moléculas deben orientarse de cierta forma durante las colisiones para que ocurra una reacción. Las orientaciones relativas de las moléculas durante sus colisiones determinan si los átomos están posicionados correctamente para formar enlaces nuevos. Por ejemplo, considere la reacción de los átomos de Cl con NOCl:



La reacción ocurrirá si las colisiones llevan a los átomos de Cl a unirse para formar Cl_2 , como muestra la figura 14.13(a) ▶. En contraste, la colisión que aparece en la figura 14.13(b) será inefectiva y no dará productos. De hecho, muchas colisiones no dan lugar a una reacción, tan sólo porque las moléculas no están orientadas en forma adecuada. Sin embargo, hay otro factor que es incluso más importante para determinar si ciertas colisiones en particular den como resultado una reacción.

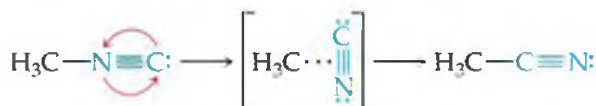
Energía de activación

En 1888 el químico sueco Svante Arrhenius sugirió que las moléculas deben tener una cierta cantidad mínima de energía para reaccionar. De acuerdo con el modelo de colisiones, esta energía proviene de las energías cinéticas de las moléculas que chocan. Cuando colisionan, la energía cinética de las moléculas puede utilizarse para estirar, doblar y, al final, romper los enlaces, originando las reacciones químicas. Es decir, la energía cinética se utiliza para cambiar la energía potencial de la molécula. Si las moléculas se mueven muy lentamente, con muy poca energía cinética, simplemente rebotan entre sí sin cambiar. Para reaccionar, las moléculas que colisionan deben tener una energía cinética total igual o mayor que algún valor mínimo. La energía mínima requerida para iniciar una reacción química se conoce como **energía de activación**, E_a . El valor de E_a varía de reacción a reacción.



▲ **Figura 14.13 Colisiones moleculares y reacciones químicas.** Aquí se muestran dos formas posibles en las que pueden colisionar los átomos de Cl con moléculas de NOCl. (a) Si las moléculas están orientadas adecuadamente, una colisión con suficiente energía originará una reacción. (b) Si la orientación de las moléculas que colisionan no es adecuada, no ocurre reacción alguna.

La situación durante las reacciones es más como la que muestra la figura 14.14 ►. La jugadora de golf debe desplazar su pelota por arriba del montículo para acercarla al hoyo. Para lograrlo, con el palo de golf debe darle a la pelota la energía cinética suficiente para moverla hasta la cima del montículo. Si no le da la energía suficiente, la pelota llegará a la cima del montículo y se regresará. Del mismo modo las moléculas requieren una cierta cantidad mínima de energía para romper los enlaces existentes durante una reacción química. Por ejemplo, en el rearreglo (isomerización) del metil isonitrilo a acetonitrilo, podríamos imaginar que la reacción pasa por un estado intermedio en el que la parte $\text{N}\equiv\text{C}$ de la molécula se encuentra de costado:



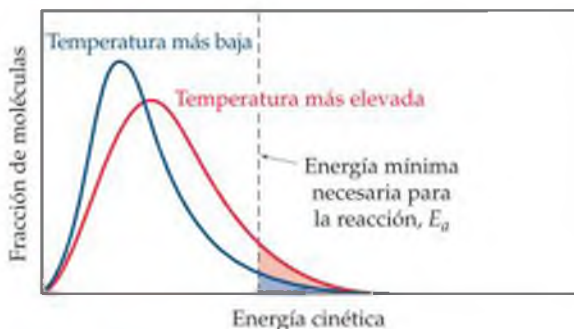
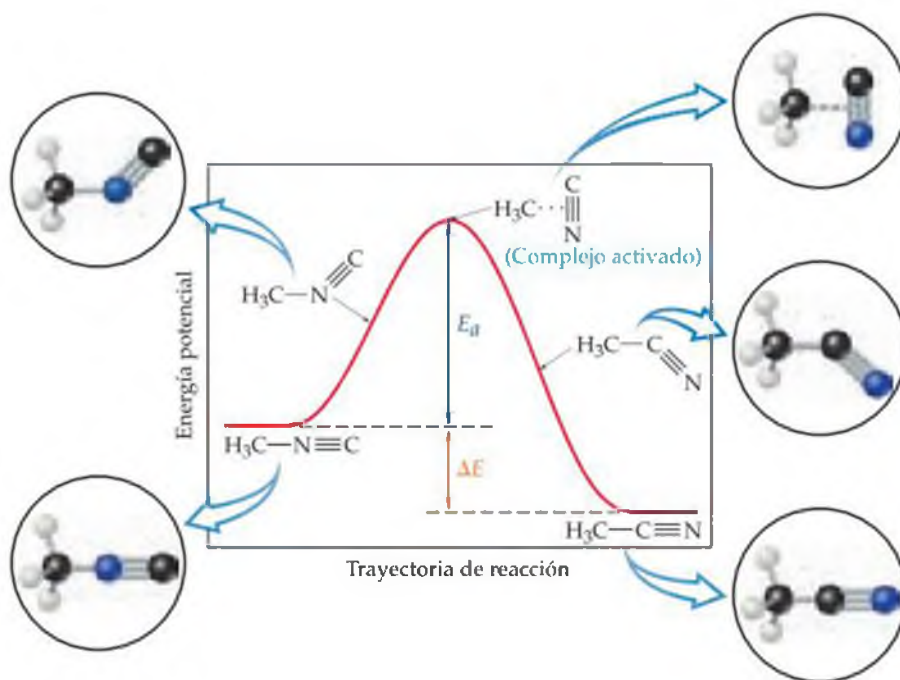
El cambio en la energía potencial de la molécula durante la reacción aparece en la figura 14.15 ▼. El diagrama muestra que es necesario añadir energía para estirar el enlace entre el grupo CH_3 y el grupo $\text{N}\equiv\text{C}$ para permitir que rote el grupo $\text{N}\equiv\text{C}$. Una vez que el grupo $\text{N}\equiv\text{C}$ giró lo suficiente, comienza a formarse el enlace $\text{C}-\text{C}$ y la energía de la molécula desciende. Así, la barrera representa la energía necesaria para llevar a la molécula del estado intermedio relativamente inestable hacia el producto final. La diferencia de energía entre la de la molécula inicial y la energía más elevada a lo largo de la trayectoria de la reacción es la energía de activación, E_a . El arreglo específico de los átomos en la parte superior de la barrera se conoce como **complejo activado**, o **estado de transición**.

La conversión de $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ a $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ es exotérmica. Por lo tanto, la figura 14.15 muestra al producto como si tuviera una energía menor que el reactivo. El cambio de energía de la reacción, ΔE , no tiene efecto sobre la velocidad de la reacción. *La velocidad depende de la magnitud de E_a ; por lo general, entre más pequeña es la E_a , más rápida es la reacción.* Observe que la reacción inversa es endotérmica. La barrera de activación de la reacción inversa es igual a la suma de ΔE y E_a de la reacción directa.



▲ **Figura 14.14 Barrera de energía.** Para mover la pelota de golf hacia el hoyo, la jugadora debe transmitirle energía cinética suficiente para que pueda vencer la barrera que representa el montículo. Esta situación es similar a una reacción química, en la que las moléculas deben ganar energía suficiente a través de las colisiones para que puedan superar la barrera que impide la reacción química.

► **Figura 14.15 Perfil de energía de la isomerización del metil isonitrilo.** La molécula de metil isonitrilo debe superar la barrera de la energía de activación antes de poder formar el producto, acetonitrilo. El eje horizontal se nombra de distintas formas, en este caso como “trayectoria de reacción”, como en la figura, o “progreso de la reacción”.



▲ **Figura 14.16 Efecto de la temperatura sobre la distribución de las energías cinéticas.** A la temperatura más elevada, un mayor número de moléculas tiene energías cinéticas más elevadas. Así, en cualquier instante una fracción mayor tendrá más que la energía mínima requerida para que se efectúe la reacción.

¿De qué manera adquiere cualquier molécula de metil isonitrilo la suficiente energía para superar la barrera de activación? Lo hace a través de las colisiones con otras moléculas. Recuerde que la teoría cinética molecular de los gases indica que en cualquier instante dado, las moléculas del gas se distribuyen en un amplio intervalo de energía. ∞ (Sección 10.7) La figura 14.16 ◀ muestra la distribución de energías cinéticas para dos temperaturas distintas, comparadas con la energía mínima necesaria para la reacción, E_a . A la temperatura más elevada una fracción mayor de moléculas tiene una energía cinética mayor que E_a , lo que origina una velocidad de reacción mucho mayor.

La fracción de moléculas que tiene una energía igual o mayor que E_a está dada por la expresión

$$f = e^{-E_a/RT} \quad [14.18]$$

En esta ecuación R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) y T es la temperatura absoluta. Para tener una idea de la magnitud de f , supongamos que E_a es 100 kJ/mol , un valor típico para muchas reacciones, y que T es 300 K , aproximadamente la temperatura ambiente. El valor calculado de f es 3.9×10^{-18} , un número extremadamente pequeño! A 310 K , la fracción es $f = 1.4 \times 10^{-17}$. Entonces, un aumento de 10 grados en la temperatura produce un aumento de 3.6 veces en la fracción de moléculas que tienen al menos 100 kJ/mol de energía.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la frecuencia de colisiones no es el único factor que influye en la velocidad de reacción?

La ecuación de Arrhenius

Arrhenius observó que en la mayoría de las reacciones el aumento de la velocidad con respecto al aumento de la temperatura no es lineal, como muestra la figura 14.12. Descubrió que la mayoría de los datos de velocidades de reacción cumplían una ecuación basada en tres factores: (a) la fracción de las moléculas que tienen una energía igual a la de activación, E_a , o mayor; (b) el número de colisiones que ocurren

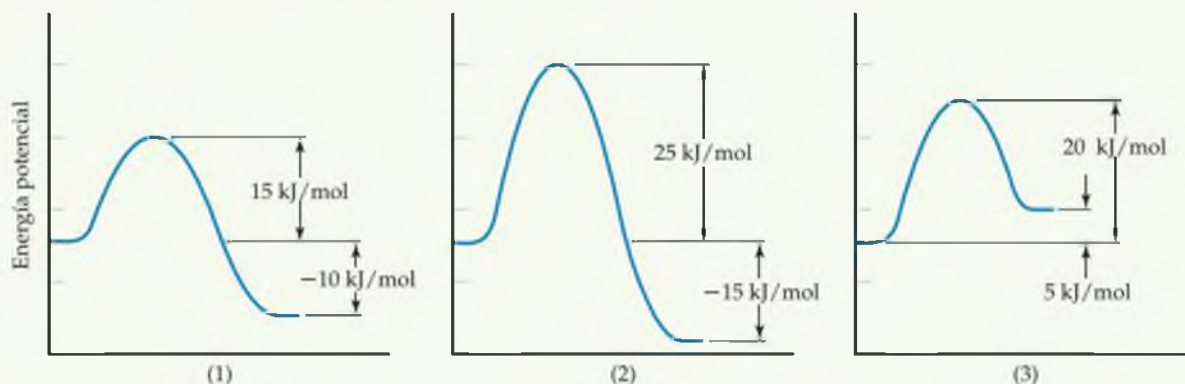
por segundo, y (c) la fracción de colisiones que tienen la orientación adecuada. Estos tres factores se incorporaron en la **ecuación de Arrhenius**:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad [14.19]$$

En esta ecuación k es la constante de velocidad, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases (8.314 J/mol-K) y T es la temperatura absoluta. El **factor de frecuencia**, A , es constante, o casi constante, cuando la temperatura varía. Este factor está relacionado con la frecuencia de las colisiones y la probabilidad de que las colisiones estén orientadas de manera favorable para la reacción.* Conforme aumenta la magnitud de E_a , k disminuye, ya que la fracción de las moléculas que tiene la energía necesaria es más pequeña. Así, *la velocidad de reacción disminuye conforme la E_a aumenta*.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.10 Relación de los perfiles de energía con las energías de activación y las velocidades de reacción

Considere una serie de reacciones con los siguientes perfiles de energía:



Clasifique las reacciones de la más lenta a la más rápida suponiendo que tienen casi los mismos factores de frecuencia.

SOLUCIÓN

Cuanto menor es la energía de activación, tanto mayor es la velocidad de reacción. El valor de ΔE no influye en la velocidad. Entonces el orden es (2) < (3) < (1).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine que estas reacciones se invierten. Clasifique estas reacciones inversas de la más lenta a la más rápida.

Respuesta: (2) < (1) < (3) debido a que los valores de E_a son 40, 25 y 15 kJ/mol, respectivamente.

Cómo determinar la energía de activación

Si tomamos el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación 14.19, tenemos

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [14.20]$$

$$\uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow$$

$$y = mx + b$$

Como se muestra, la ecuación 14.20 tiene la forma de la ecuación de una línea recta. Una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ será una línea con una pendiente igual a $-E_a/R$ y una intersección con el eje y igual a $\ln A$. Así, podemos determinar la energía de activación si medimos k a una serie de temperaturas, graficando $\ln k$ en función de $1/T$ y después calculando E_a a partir de la pendiente de la línea resultante.

También podemos utilizar la ecuación 14.20 para evaluar E_a de forma no gráfica si conocemos la constante de velocidad de una reacción a dos o más temperaturas.

*Debido a que la frecuencia de las colisiones aumenta con la temperatura, A también tiene alguna dependencia de la temperatura, aunque es pequeña comparada con el término exponencial. Por lo tanto, se considera que A es aproximadamente constante.

Por ejemplo, suponga que a dos temperaturas distintas, T_1 y T_2 , una reacción tiene constantes de velocidad k_1 y k_2 . Para cada condición tenemos

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \text{y} \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

Al restar $\ln k_1$ menos $\ln k_2$ obtenemos

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(-\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \right) - \left(-\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \right)$$

Simplificando y reacomodando esta ecuación, obtenemos

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [14.21]$$

La ecuación 14.21 proporciona una forma conveniente de calcular la constante de velocidad, k_1 , a cierta temperatura, T_1 , cuando conocemos la energía de activación y la constante de velocidad, k_2 , a alguna otra temperatura, T_2 .

■ EJERCICIO RESUELTO 14.11 | Determinar la energía de activación

La siguiente tabla muestra las constantes de velocidad para el rearreglo (isomerización) del metil isonitrilo a varias temperaturas (éstos son los datos de la figura 14.12):

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹)
189.7	2.52×10^{-5}
198.9	5.25×10^{-5}
230.3	6.30×10^{-4}
251.2	3.16×10^{-3}

(a) A partir de estos datos, calcule la energía de activación para la reacción. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 430.0 K?

SOLUCIÓN

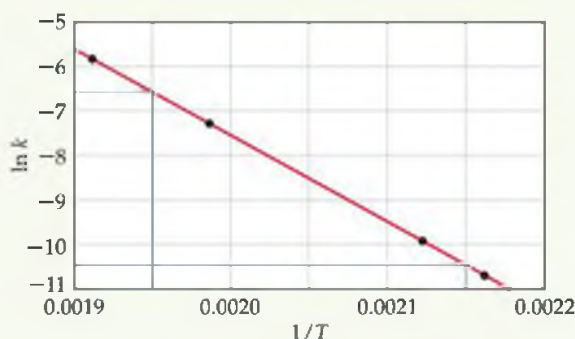
Análisis: Nos dan las constantes de velocidad, k , medidas a varias temperaturas y se nos pide determinar la energía de activación, E_a , y la constante de velocidad, k , a una temperatura específica.

Estrategia: Podemos obtener E_a de la pendiente de una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$. Una vez que conocemos E_a , podemos utilizar la ecuación 14.21 junto con los datos de velocidad dados para calcular la constante de velocidad a 430.0 K.

Resolución: (a) Primero debemos convertir las temperaturas de grados Celsius a kelvins. Después tomamos la inversa de cada temperatura, $1/T$, y el logaritmo natural de cada constante de velocidad, $\ln k$. Con estos datos obtenemos la tabla que aparece a la derecha:

T (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	$\ln k$
462.9	2.160×10^{-3}	-10.589
472.1	2.118×10^{-3}	-9.855
503.5	1.986×10^{-3}	-7.370
524.4	1.907×10^{-3}	-5.757

Una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ da como resultado una línea recta, como se muestra en la figura 14.17 ▶.



◀ **Figura 14.17**
Determinación gráfica de la energía de activación.

El logaritmo natural de la constante de velocidad para el rearreglo del metil isonitrilo es graficado como una función de $1/T$. La relación lineal es predicha por la ecuación de Arrhenius, y da una pendiente igual a $-E_a/R$.

La pendiente de la línea se obtiene eligiendo dos puntos muy separados, como se muestra, y utilizando las coordenadas de cada uno:

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6.6 - (-10.4)}{0.00195 - 0.00215} = -1.9 \times 10^4$$

Debido a que los logaritmos no tienen unidades, el numerador de esta ecuación es adimensional. El denominador tiene unidades de $1/T$, es decir, K^{-1} . De este modo, las unidades generales de la pendiente son K . La pendiente es igual a $-E_a/R$. Utilizamos el valor de la constante molar de los gases, R en unidades de $J/mol \cdot K$ (Tabla 10.2). Entonces obtenemos

$$\begin{aligned}\text{Pendiente} &= -\frac{E_a}{R} \\ E_a &= -(\text{pendiente})(R) = -(-1.9 \times 10^4 K) \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right) \left(\frac{1 kJ}{1000 J} \right) \\ &= 1.6 \times 10^2 kJ/mol = 160 kJ/mol\end{aligned}$$

Informamos la energía de activación sólo con dos cifras significativas, debido a que estamos limitados por la precisión con la que podemos leer la gráfica de la figura 14.17.

(b) Para determinar la constante de velocidad, k_1 , a $T_1 = 430.0 K$, utilizamos la ecuación 14.21 con $E_a = 160 kJ/mol$, y una de las constantes de velocidad y las temperaturas de los datos proporcionados, como $k_2 = 2.52 \times 10^{-5} s^{-1}$ y $T_2 = 462.9 K$:

$$\ln \left(\frac{k_1}{2.52 \times 10^{-5} s^{-1}} \right) = \left(\frac{160 kJ/mol}{8.314 J/mol \cdot K} \right) \left(\frac{1}{462.9 K} - \frac{1}{430.0 K} \right) \left(\frac{1000 J}{1 kJ} \right) = -3.18$$

Así,

$$\begin{aligned}\frac{k_1}{2.52 \times 10^{-5} s^{-1}} &= e^{-3.18} = 4.15 \times 10^{-2} \\ k_1 &= (4.15 \times 10^{-2})(2.52 \times 10^{-5} s^{-1}) = 1.0 \times 10^{-6} s^{-1}\end{aligned}$$

Observe que las unidades de k_1 son las mismas que las de k_2 .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del Ejercicio resuelto 14.11, calcule la constante de velocidad para el rearreglo del metil isonitrilo a $280^\circ C$.

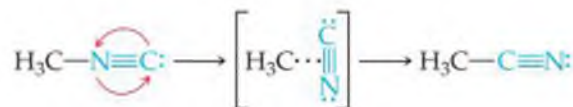
Respuesta: $2.2 \times 10^{-2} s^{-1}$.

14.6 MECANISMOS DE REACCIÓN

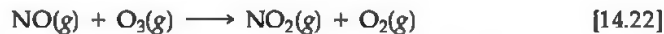
Una ecuación balanceada para una reacción química indica las sustancias presentes al inicio de la reacción y aquellas producidas cuando la reacción se lleva a cabo. Sin embargo, no proporciona información sobre cómo ocurre la reacción. Al proceso mediante el cual una reacción ocurre se le conoce como **mecanismo de reacción**. En el nivel más sofisticado, un mecanismo de reacción describirá con gran detalle el orden en el que los enlaces se rompen y se forman, y los cambios en las posiciones relativas de los átomos en el transcurso de la reacción. Comenzaremos con descripciones más sencillas sobre cómo ocurre una reacción, con consideraciones adicionales acerca de la naturaleza de las colisiones que originan la reacción.

Reacciones elementales

Hemos visto que las reacciones ocurren debido a las colisiones entre las moléculas reaccionantes. Por ejemplo, las colisiones entre las moléculas de metil isonitrilo (CH_3NC) pueden proporcionar la energía necesaria para permitir que el CH_3NC se reacomode:



De forma similar, la reacción de NO y O₃ para formar NO₂ y O₂ parece ocurrir como resultado de una sola colisión que involucra moléculas de NO y O₃ orientadas adecuadamente y con suficiente energía:



Ambos procesos ocurren en un solo evento o etapa y se conocen como **reacciones elementales** (o procesos elementales).

El número de moléculas que participan como reactivos en una reacción elemental define su **molecularidad**. Si sólo hay una molécula involucrada, la reacción es **unimolecular**. El reacomodo del metil isonitrilo es un proceso unimolecular. Las reacciones elementales que involucran la colisión de moléculas de dos reactivos son **bimoleculares**. La reacción entre el NO y el O₃ (Ecuación 14.22) es bimolecular. Las reacciones elementales que involucran la colisión simultánea de tres moléculas son **termoleculares**. Las reacciones termoleculares son menos probables que los procesos unimoleculares o bimoleculares, y rara vez se presentan. La probabilidad de que cuatro o más moléculas colisionen de manera simultánea con cualquier regularidad es aun más remota; como consecuencia, tales colisiones no se proponen como parte de un mecanismo de reacción.



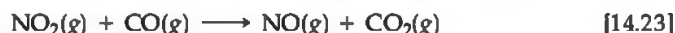
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la molecularidad de esta reacción elemental?



Mecanismos multietapas

El cambio neto representado por una ecuación química balanceada con frecuencia ocurre a través de un *mecanismo multietapas*, el cual consiste en una secuencia de reacciones elementales. Por ejemplo, considere la reacción de NO₂ y CO:



Por debajo de los 225 °C, esta reacción parece ocurrir en dos reacciones elementales (o dos *etapas elementales*), cada una de las cuales es bimolecular. Primero, colisionan dos moléculas de NO₂ y se transfiere un átomo de oxígeno de una a la otra. Después, el NO₃ resultante colisiona con una molécula de CO y le transfiere un átomo de oxígeno:



Entonces, decimos que la reacción ocurre en un mecanismo de dos etapas.

Siempre se deben sumar las ecuaciones químicas de las reacciones elementales de un mecanismo multietapas para obtener la ecuación química del proceso total. En este ejemplo, la suma de las dos reacciones elementales es

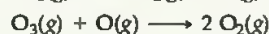
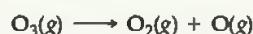


Al simplificar esta ecuación eliminando las sustancias que aparecen en ambos lados de la flecha obtenemos la ecuación 14.23, la ecuación neta del proceso. Como el NO₃ no es un reactivo ni un producto de la reacción general (se forma en una de las reacciones elementales y se consume en la siguiente) se le llama **intermediario**. Los mecanismos multietapas involucran uno o más intermediarios.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.12

Determinar la molecularidad e identificar intermediarios

Se ha propuesto que la conversión de ozono en O₂ ocurre mediante un mecanismo de dos etapas:



- (a) Describa la molecularidad de cada reacción elemental en este mecanismo.
 (b) Escriba la ecuación de la reacción general. (c) Identifique a los intermediarios.

SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan un mecanismo de dos etapas y se nos pregunta (a) la molecularidad de cada una de las reacciones elementales, (b) la ecuación del proceso general y (c) los intermediarios.

Estrategia: La molecularidad de cada reacción elemental depende del número de moléculas reaccionantes en la ecuación de dicha reacción. La ecuación general es la suma de las ecuaciones de las reacciones elementales. Los intermediarios son sustancias que se forman en una etapa del mecanismo y se utilizan en otra, y por lo tanto no son parte de la ecuación de la reacción general.

Resolución: (a) La primera reacción elemental involucra a un solo reactivo y en consecuencia es unimolecular. La segunda reacción, la cual involucra dos moléculas reaccionantes, es bimolecular.

(b) Al sumar las dos reacciones elementales, obtenemos



Debido a que el $\text{O}(\text{g})$ aparece en cantidades iguales en ambos lados de la ecuación, puede eliminarse para obtener la ecuación neta del proceso químico:



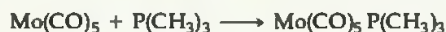
(c) El intermediario es el $\text{O}(\text{g})$. No es un reactivo original ni un producto final, pero se forma en la primera etapa del mecanismo y se consume en la segunda.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción



el mecanismo propuesto es



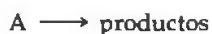
(a) ¿El mecanismo propuesto es consistente con la ecuación de la reacción general? (b) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa del mecanismo? (c) Identifique el o los intermediarios.

Respuestas: (a) Sí, al sumar las dos ecuaciones se obtiene la ecuación de la reacción. (b) La primera reacción elemental es unimolecular, y la segunda es bimolecular. (c) $\text{Mo}(\text{CO})_5$.

Leyes de velocidad para reacciones elementales

En la sección 14.3 resaltamos que las leyes de velocidad deben determinarse de manera experimental; no pueden predecirse a partir de los coeficientes de las ecuaciones químicas balanceadas. Ahora estamos en una posición que nos permite comprender por qué es así. Toda reacción se forma a partir de una o varias etapas elementales, y las leyes de velocidad y las velocidades relativas de estas etapas definirán la ley general de velocidad. De hecho, la ley de velocidad para una reacción puede determinarse a partir de su mecanismo, como veremos en un momento. Así, nuestro siguiente reto en cuanto a cinética es deducir mecanismos de reacción que originen leyes de velocidad consistentes con las observadas de manera experimental. Comenzaremos por analizar las leyes de velocidad de reacciones elementales.

Las reacciones elementales son significativas de una manera muy importante: *si una reacción es elemental, entonces su ley de velocidad se basa directamente en su molecularidad*. Por ejemplo, considere un proceso unimolecular:



Conforme aumenta el número de moléculas de A, aumenta proporcionalmente el número que reacciona en un intervalo de tiempo dado. Entonces, la velocidad de un proceso unimolecular será de primer orden:

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]$$

TABLA 14.3 ■ Reacciones elementales y sus leyes de velocidad

Molecularidad	Reacción elemental	Ley de velocidad
Unimolecular	$A \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]$
Bimolecular	$A + A \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]^2$
Bimolecular	$A + B \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A][B]$
Termolecular	$A + A + A \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]^3$
Termolecular	$A + A + B \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A]^2[B]$
Termolecular	$A + B + C \longrightarrow \text{productos}$	Velocidad = $k[A][B][C]$

En el caso de las etapas elementales bimoleculares, la ley de velocidad es de segundo orden, como en el siguiente ejemplo:

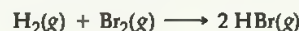


La ley de velocidad de segundo orden se deriva directamente de la teoría de las colisiones. Si duplicamos la concentración de A, el número de colisiones entre las moléculas de A y B se duplicará; asimismo, si duplicamos [B], el número de colisiones se duplicará. Por lo tanto, la ley de velocidad será de primer orden con respecto a [A] y [B], y de segundo orden general.

La tabla 14.3 ■ muestra las leyes de velocidad para todas las reacciones elementales factibles. Observe cómo la ley de velocidad para cada tipo de reacción elemental surge directamente de la molecularidad de la reacción. Sin embargo, es importante recordar que no podemos sólo observar una ecuación química balanceada y decir si la reacción involucra a una o más etapas elementales.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.13 Predicción de la ley de velocidad para una reacción elemental

Si la siguiente reacción ocurre en una sola etapa elemental, prediga su ley de velocidad:



SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan la ecuación y se nos pide su ley de velocidad, suponiendo que se trata de un proceso elemental.

Estrategia: Como suponemos que la reacción ocurre como una sola etapa elemental, podemos escribir la ley de velocidad utilizando los coeficientes de los reactivos en la ecuación como los órdenes de reacción.

Resolución: La reacción es bimolecular; involucra una molécula de H_2 y una molécula de Br_2 . Entonces, la ley de velocidad es de primer orden con respecto a cada reactivo, y de segundo orden general:

$$\text{Velocidad} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]$$

Comentario: Estudios experimentales de esta reacción muestran que la reacción en realidad tiene una ley de velocidad muy distinta:

$$\text{Velocidad} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Debido a que la ley de velocidad experimental difiere de la que obtuvimos suponiendo una sola reacción elemental, podemos concluir que el mecanismo no puede ocurrir en una sola etapa elemental. Por lo tanto, debe involucrar dos o más etapas elementales.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la siguiente reacción: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NOBr}(\text{g})$. (a) Escriba la ley de velocidad de la reacción, suponiendo que involucra una sola reacción elemental. (b) ¿Es probable un mecanismo de una sola etapa para esta reacción?

Respuestas: (a) Velocidad = $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$; (b) No, ya que las reacciones termoleculares son muy raras.

Etapas determinante de la velocidad de un mecanismo multietapas

Como sucede con la reacción del Ejercicio resuelto 14.13, la mayoría de las reacciones químicas ocurren mediante mecanismos que involucran dos o más reacciones elementales. Cada una de estas etapas del mecanismo tiene su propia constante de velocidad y energía de activación. Con frecuencia una de las etapas es mucho más lenta que las otras. La velocidad general de una reacción no puede exceder la velo-

cidad de la etapa elemental más lenta del mecanismo. Como la etapa más lenta limita la velocidad general de la reacción, se le conoce como **etapa determinante de la velocidad** (o *etapa limitante de la velocidad*).

Para comprender el concepto de etapa determinante de la velocidad, considere una carretera de cuota con dos casetas de cobro (Figura 14.18 ▶). Mediremos qué tan rápido pasan los automóviles por la segunda caseta de cobro. Los automóviles entran a la carretera en el punto 1 y pasan a través de la caseta de cobro A. Después pasan por un punto intermedio 2 antes de pasar a través de la caseta de cobro B y llegar al punto 3. Por lo tanto podemos imaginar este viaje por carretera ocurre en dos etapas elementales:

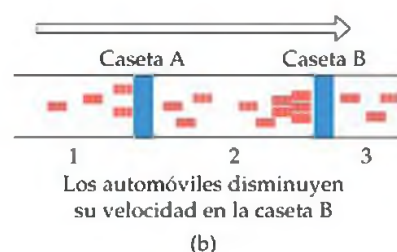
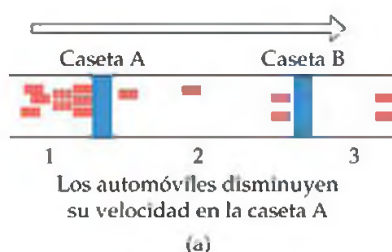
Etapas: Punto 1 $\longrightarrow$ punto 2 (a través de la caseta de cobro A)

Etapas: Punto 2 $\longrightarrow$ punto 3 (a través de la caseta de cobro B)

General: Punto 1 $\longrightarrow$ punto 3 (a través de las casetas de cobro A y B)

Ahora suponga que varias cajas de la caseta A no están funcionando, por lo que el tráfico se retrasa, como muestra la figura 14.18(a). La velocidad con la que los automóviles llegan al punto 3 está limitada por la velocidad con la que pueden atravesar el embotellamiento de tráfico en la caseta A. Entonces, la etapa 1 es la etapa determinante de la velocidad del viaje por la carretera de cuota. Sin embargo, si el tráfico fluye con rapidez por la caseta A, pero se retrasa en la caseta B, como muestra la figura 14.18(b), el número de automóviles se incrementa en la región intermedia entre las casetas. En este caso, la etapa 2 es la determinante de la velocidad: la velocidad con que los automóviles recorren la carretera de cuota está limitada por la velocidad con la que pueden pasar a través de la caseta B.

De la misma forma, la etapa más lenta de una reacción multietapas limita la velocidad general. Por analogía con la figura 14.18(a), la velocidad de una etapa más rápida que sigue a la etapa determinante de la velocidad no aumenta la velocidad general. Si la etapa lenta no es la primera, como en la figura 14.18(b), las etapas más rápidas anteriores forman productos intermedios que se acumulan antes de ser consumidos en la etapa lenta. En cualquier caso, la etapa determinante de la velocidad rige la ley de velocidad de la reacción general.



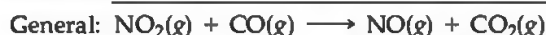
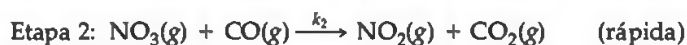
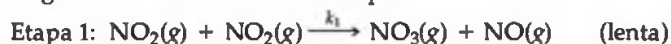
▲ **Figura 14.18 Etapa determinante de la velocidad.** El flujo del tráfico de una carretera de cuota ilustra la manera en que la etapa determinante de la velocidad controla la velocidad de la reacción. El flujo está limitado por el tráfico que circula a través de la caseta de cobro más lenta. En (a), la velocidad con la que los automóviles llegan al punto 3 está limitada por qué tan rápido puedan pasar la caseta de cobro A. En este caso, pasar del punto 1 al punto 2 es la etapa determinante de la velocidad. En (b), pasar del punto 2 al punto 3 es la etapa determinante de la velocidad.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la ley de velocidad de una reacción generalmente no puede deducirse de la ecuación balanceada de la reacción?

Mecanismos con una etapa inicial lenta

Podemos apreciar con mayor facilidad la relación entre la etapa lenta de un mecanismo y la ley de velocidad de la reacción general si consideramos un ejemplo en el que la primera etapa de un mecanismo multietapas es la etapa lenta, determinante de la velocidad. Como ejemplo, considere la reacción de NO_2 y CO para producir NO y CO_2 (Ecuación 14.23). Por debajo de los 225°C , encontramos experimentalmente que la ley de velocidad para esta reacción es de segundo orden con respecto al NO_2 y de orden cero con respecto al CO : $\text{velocidad} = k[\text{NO}_2]^2$. ¿Podemos proponer un mecanismo de reacción que sea consistente con esta ley de velocidad? Considere el siguiente mecanismo de dos etapas:



La etapa 2 es mucho más rápida que la etapa 1; es decir, $k_2 \gg k_1$. El intermediario $\text{NO}_3(\text{g})$ se produce lentamente en la etapa 1 y se consume de inmediato en la etapa 2.

*El subíndice en la constante de velocidad identifica la etapa elemental involucrada. Entonces, k_1 es la constante de velocidad de la etapa 1, k_2 es la constante de la etapa 2, y así sucesivamente. Un subíndice negativo hace referencia a la constante de velocidad de una etapa elemental inversa. Por ejemplo, k_{-1} es la constante de velocidad de la primera etapa inversa.

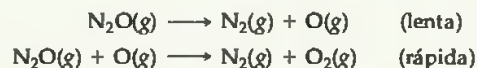
Como la etapa 1 es lenta y la 2 es rápida, la etapa 1 es la determinante de la velocidad. Entonces, la velocidad de la reacción general depende de la velocidad de la etapa 1, y la ley de velocidad de la reacción general es igual a la ley de velocidad de la etapa 1. La etapa 1 es un proceso bimolecular que tiene la ley de velocidad

$$\text{Velocidad} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

Así, la ley de velocidad predicha mediante este mecanismo concuerda con la observada de manera experimental. El CO no está presente en la ley de velocidad porque reacciona en una etapa que sigue a la etapa determinante de la velocidad.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.14 Determinar la ley de velocidad de un mecanismo multietapas

Se cree que la descomposición del óxido nitroso, N_2O , ocurre mediante un mecanismo de dos etapas:



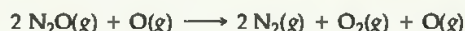
(a) Escriba una ecuación para la reacción general. (b) Escriba la ley de velocidad para la reacción general.

SOLUCIÓN

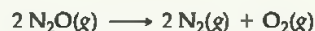
Análisis: Dado un mecanismo multietapas con las velocidades relativas de las etapas, se nos pide escribir la reacción general y la ley de velocidad para la reacción general.

Estrategia: (a) Encontrar la reacción general sumando las etapas elementales y eliminando a los intermediarios. (b) La ley de velocidad de la reacción general será la de la etapa lenta, determinante de la velocidad.

Resolución: (a) Al sumar las dos reacciones elementales obtenemos



Si omitimos el intermediario, $\text{O}(\text{g})$, el cual se encuentra en ambos lados de la ecuación, obtenemos la reacción general:



(b) La ley de velocidad de la reacción general es justo la ley de velocidad de la reacción elemental lenta, determinante de la velocidad. Debido a que la etapa lenta es una reacción elemental unimolecular, la ley de velocidad es de primer orden:

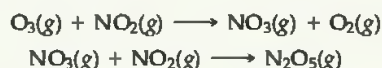
$$\text{Velocidad} = k[\text{N}_2\text{O}]$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ozono reacciona con dióxido de nitrógeno para producir pentóxido de dinitrógeno y oxígeno:



Se cree que la reacción ocurre en dos etapas:



La ley de velocidad experimental es: velocidad = $k[\text{O}_3][\text{NO}_2]$. ¿Qué puede decir sobre las velocidades relativas de las dos etapas del mecanismo?

Respuesta: Como la ley de velocidad se ajusta a la molecularidad de la primera etapa, ésta debe ser la etapa determinante de la velocidad. La segunda etapa debe ser mucho más rápida que la primera.

Mecanismos con una etapa inicial rápida

Es menos sencillo deducir la ley de velocidad para un mecanismo en el que un intermediario es un reactivo en la etapa determinante de la velocidad. Esta situación se presenta en mecanismos multietapas cuando la primera etapa es rápida y por lo

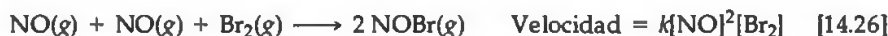
tanto *no* es la determinante de la velocidad. Consideremos un ejemplo: la reacción en fase gaseosa del óxido nítrico (NO) con bromo (Br₂).



La ley de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es de segundo orden con respecto al NO y de primer orden con respecto al Br₂:

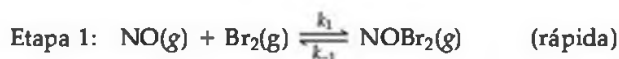
$$\text{Velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2] \quad [14.25]$$

Buscamos un mecanismo de reacción que sea consistente con esta ley de velocidad. Una posibilidad es que la reacción ocurra en una sola etapa termomolecular:



Como vimos en el Ejercicio resuelto 14.13, esto no parece probable debido a que los procesos termomoleculares son muy raros.

Consideremos un mecanismo alternativo que no involucre una etapa termomolecular:



En este mecanismo, la etapa 1 en realidad involucra dos procesos: una reacción directa y su inversa.

Como la etapa 2 es la lenta, la etapa determinante de la velocidad, la ley de velocidad para esta etapa rige la velocidad de la reacción general:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NOBr}_2][\text{NO}] \quad [14.27]$$

Sin embargo, el NOBr₂ es un intermediario que se genera en la etapa 1. Los intermediarios por lo general son moléculas inestables que tienen una concentración desconocida baja. Entonces, nuestra ley de velocidad depende de la concentración desconocida de un intermediario.

Por fortuna, con la ayuda de algunas suposiciones, podemos expresar la concentración del intermediario (NOBr₂) en términos de las concentraciones de los reactivos iniciales (NO y Br₂). Primero, supondremos que el NOBr₂ es intrínsecamente inestable y que no se acumula en cantidades significativas en la mezcla de reacción. Hay dos formas para que el NOBr₂ se consuma una vez que se forma: puede reaccionar con NO para formar NOBr o descomponerse para formar NO y Br₂. La primera posibilidad es la etapa 2, un proceso lento. La segunda es la inversa de la etapa 1, un proceso unimolecular:



Debido a que la etapa 2 es lenta, supondremos que casi todo el NOBr₂ se descompone de acuerdo con la ecuación 14.28. Así, tenemos que tanto la reacción directa como la inversa de la etapa 1 ocurren mucho más rápido que la de la etapa 2. Como los procesos directo e inverso de la etapa 1 ocurren rápido con respecto a la reacción de la etapa 2, establecen un equilibrio. Ya hemos visto ejemplos de equilibrio dinámico, entre un líquido y su vapor $\rightleftharpoons$ (Sección 11.5) y entre un soluto sólido y su disolución. $\rightleftharpoons$ (Sección 13.3) Como en cualquier equilibrio dinámico, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. Así, podemos igualar la expresión de la velocidad para la reacción directa en la etapa 1 con la expresión de la velocidad para la reacción inversa:

$$\begin{array}{ccc} k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] & = & k_{-1}[\text{NOBr}_2] \\ \text{Velocidad de la} & & \text{Velocidad de la} \\ \text{reacción directa} & & \text{reacción inversa} \end{array}$$

Al despejar [NOBr₂], obtenemos

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{Br}_2]$$

Sustituyendo esta relación en la ley de velocidad de la etapa determinante de la velocidad (Ecuación 14.27), tenemos

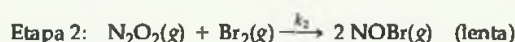
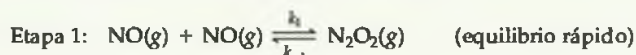
$$\text{Velocidad} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

Este resultado es consistente con la ley de velocidad experimental (Ecuación 14.25). La constante de velocidad experimental, k , es igual a $k_2 k_1 / k_{-1}$. Este mecanismo, el cual involucra sólo procesos unimoleculares y bimoleculares, es mucho más probable que la etapa única termomolecular (Ecuación 14.26).

En general, siempre que una etapa rápida preceda a una lenta, podemos despejar la concentración de un intermediario suponiendo que se establece un equilibrio en la etapa rápida.

■ EJERCICIO RESUELTO 14.15 Deducir la ley de velocidad de un mecanismo con una etapa inicial rápida

Demuestre que el siguiente mecanismo para la ecuación 14.24 también produce una ley de velocidad consistente con la observada experimentalmente:



SOLUCIÓN

Análisis: Nos dan un mecanismo con una etapa inicial rápida y se nos pide que escribamos la ley de velocidad de la reacción general.

Estrategia: La ley de velocidad de la etapa elemental lenta de un mecanismo determina la ley de velocidad de la reacción general. Entonces, primero escribimos la ley de velocidad basándonos en la molecularidad de la etapa lenta. En este caso la etapa lenta involucra al intermediario N_2O_2 como un reactivo. Sin embargo, las leyes de velocidad experimentales no contienen las concentraciones de los intermediarios; en su lugar, están expresadas en términos de las concentraciones de las sustancias iniciales. Por lo anterior, debemos relacionar la concentración del N_2O_2 con la concentración del NO suponiendo que se establece un equilibrio en la primera etapa.

Resolución: La segunda etapa es la determinante de la velocidad, por lo que la velocidad general es

$$\text{Velocidad} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{Br}_2]$$

Despejamos la concentración del intermediario, N_2O_2 , suponiendo que se estableció un equilibrio en la etapa 1; de este modo, las velocidades de las reacciones directa e inversa de la etapa 1 son iguales:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

Despejando la concentración del intermediario, N_2O_2 , tenemos

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

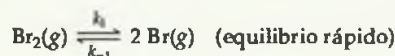
Al sustituir esta expresión en la expresión de la velocidad obtenemos

$$\text{Velocidad} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2[\text{Br}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

Por lo tanto, este mecanismo también genera una ley de velocidad consistente con la experimental.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La primera etapa de un mecanismo que involucra la reacción del bromo es



¿Cuál es la expresión que relaciona la concentración del Br(g) con la del $\text{Br}_2\text{(g)}$?

Respuesta: $[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2] \right)^{1/2}$

14.7 CATÁLISIS

Un **catalizador** es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin experimentar un cambio químico permanente dentro del proceso. Los catalizadores son muy comunes; la mayoría de las reacciones en el cuerpo, en la atmósfera y en los océanos ocurren con la ayuda de los catalizadores. Mucha de la investigación en química industrial está dedicada a la búsqueda de catalizadores nuevos y más eficaces para las reacciones de importancia comercial. Grandes esfuerzos de investigación también se dedican a encontrar medios para inhibir o eliminar ciertos catalizadores que provocan reacciones no deseadas, como las que corroen los metales, envejecen nuestros cuerpos y provocan caries dentales.

Catálisis homogénea

A un catalizador que está presente en la misma fase que las moléculas reaccionantes se le llama un **catalizador homogéneo**. Los ejemplos abundan tanto en disolución como en fase gaseosa. Por ejemplo, considere la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso, $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$, en agua y en oxígeno.



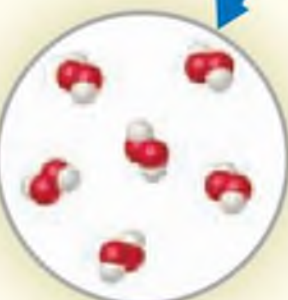
En la ausencia de un catalizador, esta reacción ocurre de manera extremadamente lenta.

Muchas sustancias diferentes son capaces de catalizar la reacción representada por la ecuación 14.29, incluyendo el ion bromuro, $\text{Br}^-(ac)$, como se muestra en la figura 14.19 ▼. El ion bromuro reacciona con peróxido de hidrógeno en una disolución ácida para formar bromo y agua.

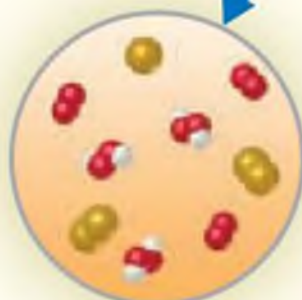
▼ **Figura 14.19 Efecto del catalizador.** (Se omiten las moléculas de H_2O y los iones Na^+ de la figura molecular para mayor claridad).

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

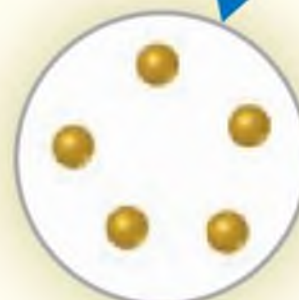
Un catalizador que está presente en la misma fase que las moléculas reaccionantes es un catalizador homogéneo.



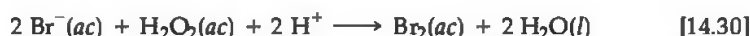
En la ausencia de un catalizador, $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$ se descompone muy lentamente.



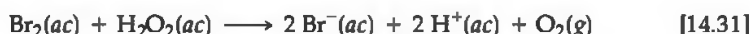
Poco tiempo después de la adición de una pequeña cantidad de $\text{NaBr}(ac)$ al $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$, la disolución se torna café debido a que se genera Br_2 (Ecuación 14.30). La acumulación de Br_2 provoca un rápido desprendimiento de O_2 de acuerdo con la ecuación 14.31.



Una vez que todo el H_2O_2 se ha descompuesto, permanece una disolución incolora de $\text{NaBr}(ac)$. De esta manera, el NaBr ha catalizado la reacción aun cuando no se consume durante la reacción.

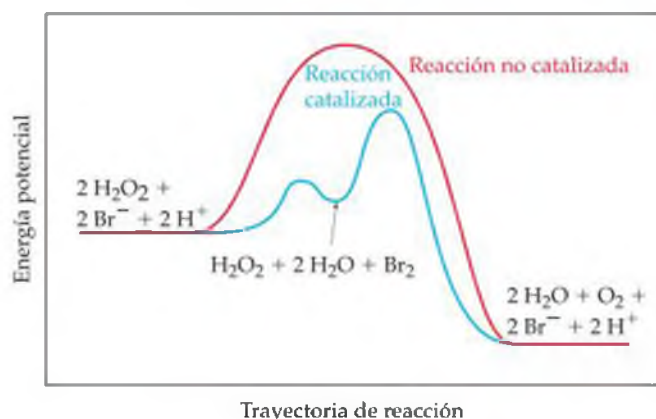


El color café que se observa al centro de la fotografía de la figura 14.19 indica la formación de $\text{Br}_2(ac)$. Si ésta fuera la reacción completa, el ion bromuro no sería un catalizador, debido a que experimente un cambio químico durante la reacción. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno reacciona también con el $\text{Br}_2(ac)$ generado en la ecuación 14.30.



El evidente burbujeo que se observa en la figura 14.19(b) se debe a la formación de $\text{O}_2(g)$.

La suma de las ecuaciones 14.30 y 14.31 es justo la ecuación 14.29:



▲ **Figura 14.20** Perfiles de energía para las reacciones catalizadas y no catalizadas. Comparación de los perfiles de energía para la descomposición no catalizada del peróxido de hidrógeno y para la reacción catalizada por Br^- . La reacción catalizada involucra dos etapas sucesivas, cada una de las cuales tiene una energía de activación menor que la reacción no catalizada. Observe que el catalizador no cambia las energías de los reactivos y los productos.

Cuando el H_2O_2 se descompone por completo, queda una disolución incolora de $\text{Br}^-(ac)$, como se puede apreciar en la fotografía a la derecha de la figura 14.19. Por lo tanto, el ion bromuro es de hecho un catalizador de la reacción debido a que acelera la reacción general sin que él mismo experimente cambio neto alguno. Se agrega al inicio de la reacción, reacciona, y al final se reformula. En contraste, el Br_2 es un intermediario debido a que primero se forma (Ecuación 14.30) y luego se consume (Ecuación 14.31). Ni el catalizador ni el intermediario aparecen en la ecuación química de la reacción general. Sin embargo, observe que el catalizador está ahí al principio de la reacción, mientras que el intermediario se forma durante el curso de la reacción.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 14.19), la constante de velocidad (k) está determinada por la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A). Un catalizador puede afectar la velocidad de reacción al alterar el valor tanto de E_a o A . Los efectos catalíticos más notables provienen de la disminución de E_a . Como regla general, un catalizador disminuye la energía de activación general de una reacción química.

Por lo general un catalizador disminuye la energía de activación general de una reacción al proporcionar un mecanismo diferente para la reacción. Por ejemplo, en la descomposición del peróxido de hidrógeno se llevan a cabo dos reacciones sucesivas del H_2O_2 , primero con bromuro y luego con bromo. Debido a que estas dos reacciones juntas sirven como una trayectoria catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno, ambas deben tener energías de activación significativamente menores que la descomposición no catalizada, como aparece de manera gráfica en la figura 14.20 ◀.

PIÉNSELO UN POCO

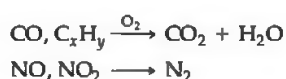
¿Cómo incrementa un catalizador la velocidad de una reacción?

Catálisis heterogénea

Un catalizador heterogéneo existe en una fase diferente a la de las moléculas reaccionantes, por lo general como un sólido en contacto con reactivos gaseosos o con reactivos en una disolución líquida. Muchas reacciones importantes en la industria se catalizan mediante las superficies de sólidos. Por ejemplo, las moléculas de hidrocarburos se reacomodan para formar gasolina con la ayuda de lo que se llama catálisis de “craqueo” (vea el recuadro “La química en acción” de la sección 25.3). Con frecuencia, el catalizador heterogéneo está compuesto por metales u óxidos metálicos. Debido a que la reacción catalizada ocurre en la superficie, con frecuencia se utilizan métodos especiales para preparar a los catalizadores de modo que tengan áreas de superficie muy grandes.

La catálisis heterogénea desempeña una función importante en el combate contra la contaminación urbana del aire. Dos componentes en los escapes de los automóviles que contribuyen a la formación de smog fotoquímico son los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos no quemados de distintos tipos (Sección 18.4). Además, los escapes de los automóviles pueden contener cantidades considerables de monóxido de carbono. Incluso al prestar atención minuciosa al diseño del motor, es imposible bajo condiciones normales de manejo reducir la cantidad de estos contaminantes a un nivel aceptable en los gases del escape. Por lo tanto es necesario eliminarlos del escape antes de que se emitan al aire. Esta eliminación se lleva a cabo mediante un *convertidor catalítico*.

El convertidor catalítico, el cual es parte del sistema de escape, debe realizar dos funciones distintas: (1) la oxidación del CO y de los hidrocarburos no quemados (C_xH_y) a dióxido de carbono y agua, y (2) la reducción de los óxidos de nitrógeno a gas nitrógeno:



Estas dos funciones requieren dos catalizadores muy diferentes, de manera que el desarrollo de un sistema catalizador satisfactorio presenta grandes dificultades. Los catalizadores deben ser eficaces sobre un gran intervalo de temperaturas de operación. Deben continuar siendo activos pese al hecho de que varios componentes del escape pudieran bloquear los sitios activos del catalizador. Y los catalizadores deben ser lo suficientemente resistentes para soportar la turbulencia del gas y de los impactos mecánicos que origina la conducción bajo condiciones diversas por miles de kilómetros.

En general, los catalizadores que favorecen la combustión del CO y los hidrocarburos son los óxidos de metales de transición y los metales nobles, como el platino. Por ejemplo, se debe utilizar una mezcla de dos óxidos metálicos diferentes, CuO y Cr_2O_3 . A estos materiales los soporta una estructura (Figura 14.22 ►) que permite el mejor contacto posible entre el flujo del gas del escape y la superficie del catalizador. Se utiliza una estructura de panal hecha de alúmina (Al_2O_3) e impregnada con el catalizador. Dichos catalizadores funcionan al adsorber primero el gas oxígeno, también presente en el gas del escape. Esta adsorción debilita el enlace O—O en el O_2 , de manera que los átomos de oxígeno están disponibles para reaccionar con el CO adsorbido para formar CO_2 . La oxidación del hidrocarburo quizá ocurre de manera similar,

primero se adsorben los hidrocarburos y luego se presenta la ruptura del enlace C—H .

Los catalizadores más eficaces para la reducción del NO para producir N_2 y O_2 son los óxidos de metales de transición y de metales nobles, los mismos tipos de materiales que catalizan la oxidación del CO y de los hidrocarburos. Sin embargo, los catalizadores que son más eficaces para una reacción, por lo general son menos eficaces en la otra. Por lo tanto es necesario tener dos componentes catalíticos diferentes.

Los convertidores catalíticos son catalizadores heterogéneos notablemente eficientes. Los gases de los escapes automotrices están en contacto con el catalizador sólo durante unos 100 a 400 ms. En este corto tiempo, el 96% de los hidrocarburos y del CO se convierten a CO_2 y H_2O , y la emisión de los óxidos de nitrógeno se reduce en un 76 por ciento.

Existen costos así como beneficios asociados con el uso de los convertidores catalíticos. Algunos de los metales utilizados en los convertidores son muy costosos. En la actualidad los convertidores catalíticos representan aproximadamente un 35% del platino, 65% del paladio y 95% del rodio utilizado anualmente. Todos estos metales, que provienen principalmente de Rusia y de Sudáfrica, son mucho más costosos que el oro.

Ejercicios relacionados: 14.56, 14.75 y 14.76.



▲ **Figura 14.22 Convertidor catalítico.** Los automóviles están equipados con convertidores catalíticos, los cuales forman parte de sus sistemas de escape. Los gases del escape contienen CO, NO, NO_2 e hidrocarburos no quemados que pasan sobre las superficies impregnadas con catalizadores. Los catalizadores promueven la conversión de los gases del escape a CO_2 , H_2O y N_2 .

PIÉNSELO UN POCO

¿De qué manera se comparan los catalizadores homogéneos con los heterogéneos en cuanto a la facilidad de recuperación del catalizador de la mezcla de la reacción?

Enzimas

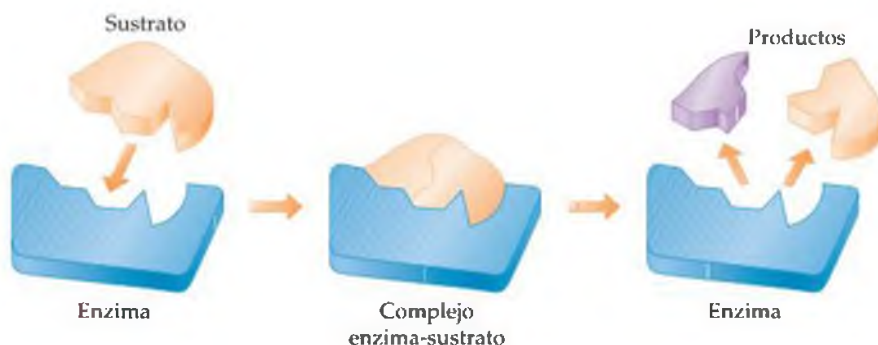
Muchos de los ejemplos más importantes e interesantes de los catalizadores tienen que ver con las reacciones dentro de los sistemas vivos. El cuerpo humano se caracteriza por tener un sistema extremadamente complejo de reacciones químicas interrelacionadas. Todas estas reacciones deben llevarse a cabo a velocidades controladas con sumo cuidado para poder mantener la vida. Un gran número de catalizadores

biológicos maravillosamente eficientes conocidos como **enzimas** son necesarios para que muchas de estas reacciones ocurran a velocidades adecuadas. La mayoría de las enzimas son moléculas proteicas grandes con pesos moleculares entre las 10,000 y 1 millón de uma. Son muy selectivas en las reacciones que catalizan, y algunas son absolutamente específicas y funcionan para una sola sustancia en una sola reacción. Por ejemplo, la descomposición de peróxido de hidrógeno es un proceso biológico importante. Como el peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte, puede ser fisiológicamente dañino. Por esta razón, la sangre y el hígado de los mamíferos contienen una enzima, la *catalasa*, la cual cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno (Ecuación 14.29). La figura 14.23 ► muestra la gran aceleración de esta reacción química mediante la acción de la catalasa en el hígado de res.

Aunque una enzima es una molécula grande, la reacción es catalizada en una parte muy específica de la enzima, conocida como **sitio activo**. Las sustancias que experimentan reacciones en este sitio se conocen como **sustratos**. El **modelo de llave y cerradura**, ilustrado en la figura 14.24 ▼, proporciona una explicación sencilla sobre la especificidad de una enzima. De acuerdo a esta representación el sustrato se ajusta perfectamente a un lugar especial de la enzima (el sitio activo), de forma similar a una llave específica que se ajusta a una cerradura. El sitio activo se crea enroscando y doblando la larga molécula proteica para formar un espacio, algo similar a un bolsillo, en el cual se ajusta la molécula del sustrato. La figura 14.25 ► muestra un modelo de la enzima *lisozima* con y sin una molécula de sustrato enlazada a ella.

La combinación de la enzima y el sustrato se conoce como **complejo enzima-sustrato**. Aunque la figura 14.24 muestra tanto el sitio activo como su sustrato complementario con formas rígidas, el sitio activo con frecuencia es muy flexible. Por lo anterior, el sitio activo puede cambiar de forma cuando se une al sustrato. La unión entre sustrato y el sitio activo involucra fuerzas intermoleculares como atracciones dipolo-dipolo, enlaces por puente de hidrógeno y fuerzas de dispersión de London. (Sección 11.2)

Conforme las moléculas del sustrato entran en el sitio activo, se activan hasta cierto punto, de tal forma que son capaces de reaccionar extremadamente rápido. Esta activación puede ser el resultado de una sustracción o donación de la densidad electrónica en un enlace específico por parte de la enzima. Además, en el proceso de ajustarse al sitio activo, la molécula del sustrato puede distorsionarse y hacerse más reactiva. Una vez que ocurre la reacción, los productos se separan y permiten la entrada de otra molécula de sustrato.



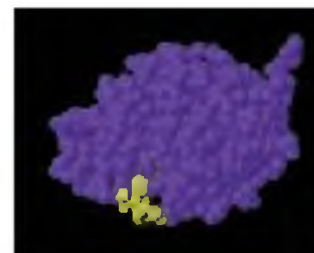
▲ **Figura 14.24 Modelo de llave y cerradura para la acción enzimática.** El sustrato adecuado se reconoce por su capacidad de ajustarse al sitio activo de la enzima y formar el complejo enzima-sustrato. Después de que la reacción del sustrato se completa, los productos se separan de la enzima.



▲ **Figura 14.23 Efecto de una enzima.** El hígado de res molido ocasiona que el peróxido de hidrógeno se descomponga rápidamente en agua y oxígeno. La descomposición es catalizada por la enzima *catalasa*. Al moler el hígado se rompen las células, por lo que la reacción ocurre más rápido. La efervescencia se debe al desprendimiento de oxígeno gaseoso de la mezcla de la reacción.



(a)



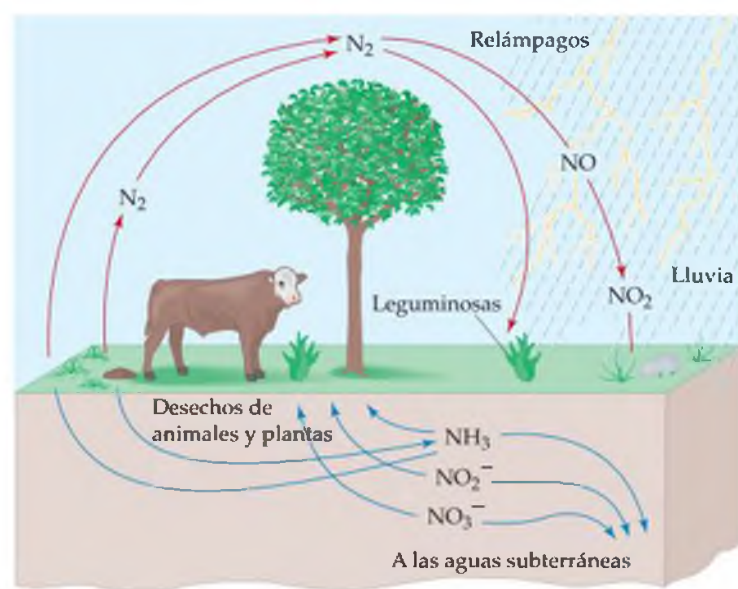
(b)

▲ **Figura 14.25 Modelo molecular de una enzima.** (a) Modelo molecular de la enzima *lisozima*. Observe la hendidura característica, la cual es la ubicación del sitio activo. (b) La lisozima con una molécula de sustrato enlazada.

El nitrógeno es uno de los elementos esenciales para los organismos vivos. Se encuentra en muchos compuestos que son vitales para la vida, incluyendo proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas y hormonas. Las plantas utilizan compuestos muy sencillos que contienen nitrógeno, especialmente NH_3 , NH_4^+ y NO_3^- , como materiales iniciales a partir de los cuales se forman complejos compuestos biológicamente necesarios. Los animales son incapaces de sintetizar los compuestos complejos de nitrógeno que requieren de las sustancias sencillas que utilizan las plantas. En vez de eso, se apoyan en precursores más complejos presentes en los alimentos ricos en vitaminas y proteínas.

El nitrógeno circula continuamente de distintas maneras a través de este escenario biológico, como aparece en el ciclo del nitrógeno simplificado de la figura 14.26 ▼. Por ejemplo, ciertos

microorganismos convierten el nitrógeno de los desechos animales y de las plantas y animales muertos en nitrógeno molecular, $\text{N}_2(\text{g})$, el cual regresa a la atmósfera. Para que la cadena alimenticia se conserve, debe existir un medio para reincorporar este N_2 atmosférico en una forma que las plantas puedan utilizar. Al proceso de convertir N_2 en compuestos que las plantas puedan utilizar se le llama *fijación del nitrógeno*. Fijar el nitrógeno es difícil; el N_2 es una molécula especialmente no reactiva, en gran parte debido a su enlace triple $\text{N}\equiv\text{N}$ que es muy fuerte. (Sección 8.3) Parte de la fijación del nitrógeno resulta de la acción de los relámpagos en la atmósfera, y otra parte se produce de manera industrial mediante el uso de un proceso que se explicará en el capítulo 15. Sin embargo, cerca del 60% de la fijación de nitrógeno es una consecuencia de la acción de una enzima notable y



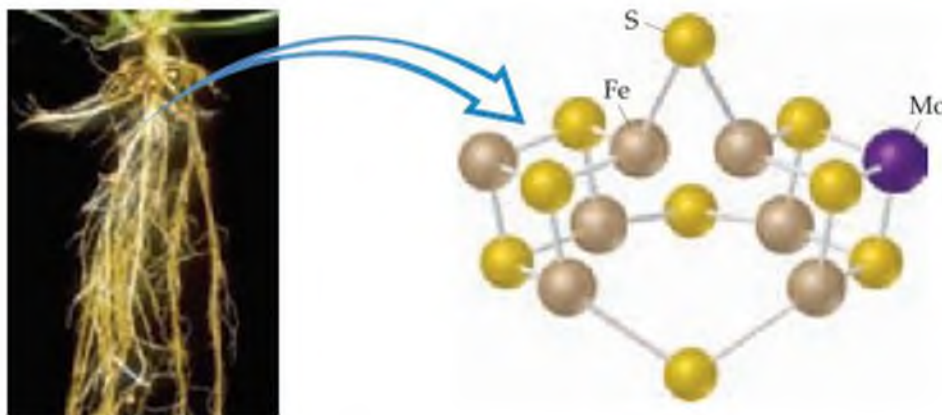
◀ **Figura 14.26 Representación simplificada del ciclo del nitrógeno.** Los compuestos del nitrógeno en la tierra son especies solubles en agua, tales como NH_3 , NO_2^- y NO_3^- , los cuales pueden ser deslavados del suelo por las aguas subterráneas. Las plantas convierten estos compuestos nitrogenados en biomoléculas, las cuales se incorporan a los animales que se alimentan de dichas plantas. Ciertas bacterias que liberan N_2 a la atmósfera atacan los desechos animales y a las plantas y animales muertos. El N_2 atmosférico se fija al suelo predominantemente mediante la acción de ciertas plantas que contienen la enzima nitrogenasa, con lo que el ciclo se completa.

La actividad de una enzima se destruye si alguna molécula de la disolución puede unirse fuertemente al sitio activo y bloquear la entrada del sustrato. A dichas sustancias se les conoce como *inhibidores enzimáticos*. Se cree que los venenos nerviosos y ciertos iones metálicos tóxicos como el plomo y el mercurio actúan de esta forma para inhibir la actividad enzimática. Algunos otros venenos actúan uniéndose a otra parte de la enzima, deformando así el sitio activo, de tal forma que el sustrato ya no encaje.

Las enzimas son muchísimo más eficientes que los catalizadores no bioquímicos ordinarios. El número de sucesos individuales de reacciones catalizadas que ocurren en un sitio activo específico, conocido como *número de recambio*, generalmente se encuentra en el intervalo de 10^3 a 10^7 por segundo. Tales números de recambio tan grandes corresponden a energías de activación muy bajas.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué nombre se les da a los siguientes aspectos de las enzimas y de la catálisis enzimática: (a) El lugar de la enzima en donde ocurre la catálisis; (b) las sustancias que experimentan catálisis?



▲ **Figura 14.27** Representación del cofactor FeMo de la nitrogenasa. La nitrogenasa se encuentra en los nódulos de las raíces de ciertas plantas, tales como las raíces del trébol blanco que aparecen a la izquierda. El cofactor, que se piensa es el sitio activo de la enzima, contiene siete átomos Fe y un átomo Mo, enlazados por átomos de azufre. Las moléculas de la parte exterior del cofactor lo conectan con el resto de la proteína.

compleja llamada *nitrogenasa*. Esta enzima *no* está presente en los humanos o en otros animales; en su lugar, se encuentra en bacterias que viven en los nódulos de las raíces de ciertas plantas como las leguminosas, el trébol y la alfalfa.

La nitrogenasa convierte N_2 en NH_3 , un proceso que, en la ausencia de un catalizador, tiene una energía de activación muy grande. Este proceso es una *reducción* de nitrógeno (durante la reacción, su estado de oxidación se reduce de 0 en el N_2 a -3 en el NH_3). El mecanismo mediante el cual la nitrogenasa reduce el N_2 no está completamente comprendido. Como muchas otras enzimas, incluida la catalasa, el sitio activo de la nitrogenasa contiene átomos de metales de transición; a dichas enzimas se les llama *metaloenzimas*. Debido a que los metales de transición pueden cambiar con facilidad su estado de oxidación, las metaloenzimas son especialmente útiles para llevar a cabo las transformaciones en las cuales los sustratos son tanto oxidados como reducidos.

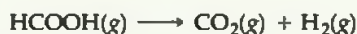
Por casi 20 años se ha sabido que una porción de la nitrogenasa contiene átomos de hierro y de molibdeno. Se piensa que esta porción llamada el *cofactor FeMo* funciona como el sitio activo de la enzima. El cofactor FeMo de la nitrogenasa es un sorprendente agrupamiento de siete átomos de Fe y un átomo de Mo, todos enlazados mediante átomos de azufre (Figura 14.27 ▲).

Una de las maravillas de la vida es que las bacterias sencillas pueden tener enzimas de tan hermosa complejidad y vital importancia como la nitrogenasa. Debido a esta enzima, el nitrógeno está en un ciclo continuo entre su función casi inerte en la atmósfera y su función crítica en los organismos vivos; sin esta enzima, no existiría la vida en la Tierra como la conocemos.

Ejercicios relacionados: 14.79, 14.80, 14.102, 14.109.

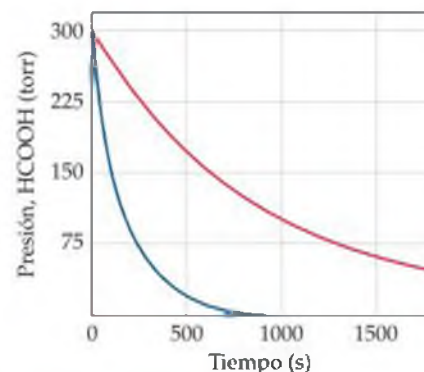
■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

El ácido fórmico ($HCOOH$) se descompone en la fase gaseosa a temperaturas elevadas de la siguiente manera:



Se determina que la reacción de descomposición no catalizada es de primer orden. En la figura 14.28 ► se muestra una gráfica de la presión parcial del $HCOOH$ en función del tiempo durante la descomposición a 838 K como una curva roja. Cuando se agrega una pequeña cantidad de ZnO sólido a la cámara de reacción, la presión parcial del ácido en función del tiempo varía como se muestra en la curva azul de la figura 14.28.

- Estime la vida media y la constante de velocidad de primer orden para la descomposición del ácido fórmico.
- ¿Qué puede concluir acerca del efecto de agregar ZnO a la descomposición del ácido fórmico?
- Se siguió el avance de la reacción con la medición de la presión parcial del vapor de ácido fórmico en tiempos determinados. Suponga que, en vez de lo anterior graficamos la concentración del ácido fórmico en unidades de mol/L. ¿Qué efecto tendría esto en el valor calculado de k ?
- La presión del vapor de ácido fórmico al inicio de la reacción es de 3.00×10^2 torr. Asumiendo una temperatura constante y un comportamiento de gas ideal, ¿cuál es la



▲ **Figura 14.28** Variación en la presión de $HCOOH(g)$ como una función del tiempo a 838 K. La línea roja corresponde a la descomposición cuando sólo existe $HCOOH$ gaseoso. La línea azul corresponde a la descomposición en presencia de $ZnO(s)$ adicionado.

presión en el sistema al final de la reacción? Si el volumen de la cámara de reacción es de 436 cm^3 , ¿cuántos moles de gas ocupa la cámara de reacción al final de la reacción? (e) El calor de formación estándar del vapor de ácido fórmico es $\Delta H_f^\circ = -378.6 \text{ kJ/mol}$. Calcule ΔH° para la reacción general. Si la energía de activación (E_a) para la reacción de 184 kJ/mol , dibuje un perfil de energía aproximado para la reacción, e identifique E_a , ΔH° y el estado de transición.

SOLUCIÓN

(a) La presión inicial del HCOOH es de $3.00 \times 10^2 \text{ torr}$. En la gráfica nos movemos en el nivel al cual la presión parcial del HCOOH es de $1.50 \times 10^2 \text{ torr}$, la mitad del valor inicial. Esto corresponde con un periodo de tiempo aproximado de $6.60 \times 10^2 \text{ s}$, que es por lo tanto la vida media. La constante de velocidad de primer orden está dada por la ecuación 14.15: $k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/660 \text{ s} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

(b) Esta reacción se lleva a cabo mucho más rápido en presencia de ZnO sólido, de modo que la superficie del óxido debería actuar como un catalizador para la descomposición del ácido. Éste es un ejemplo de catálisis heterogénea.

(c) Si se hubiera graficado la concentración del ácido fórmico en unidades de moles por litro, también se habría determinado que la vida media de la descomposición es de 660 segundos, y se habría calculado el mismo valor para k . Debido a que las unidades para k son s^{-1} , el valor de k es independiente de las unidades utilizadas para la concentración.

(d) De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se forman dos moles de producto por cada mol de reactivo. Por lo tanto, cuando se complete la reacción, la presión será de 600 torr, justo el doble de la presión inicial, asumiendo el comportamiento de gas ideal (debido a que trabajamos a una temperatura muy alta y a una presión de gas bastante baja, es razonable asumir un comportamiento de gas ideal). Se puede calcular el número de moles de gas presente mediante el uso de la ecuación del gas ideal (Sección 10.4):

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(600/760 \text{ atm})(0.436 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(838 \text{ K})} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

(e) Primero calculamos el cambio general de energía, ΔH° (Sección 5.7 y Apéndice C), como sigue

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}(\text{g})) \\ &= -393.5 \text{ kJ/mol} + 0 - (-378.6 \text{ kJ/mol}) \\ &= -14.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

De lo anterior, y dado el valor para E_a , podemos dibujar el perfil de energía aproximado para la reacción, análogo al de la figura 14.15.



REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 14.1 En este capítulo exploramos la **cinética química**, la parte de la química que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los factores que influyen en ellas, como la concentración, temperatura y catalizadores.

Sección 14.2 Por lo regular las **velocidades de reacción** se expresan como cambios en la concentración por unidad de tiempo: de manera general, para las reacciones en disolución, las velocidades están dadas en unidades de molaridad por segundo M/s . Para la mayoría de las reacciones, una gráfica de molaridad en función del tiempo muestra que la velocidad disminuye a medida que la reacción avanza. La **velocidad instantánea** es la pendiente de una línea tangente a la curva de la concentración en función del tiempo en un instante específico. Las velocidades se pueden escribir en términos de la aparición de los productos o de la desaparición de los reactivos; la estequiometría de la reacción establece la relación entre las velocidades de aparición y desaparición. La espectroscopia es una técnica que se puede utilizar para dar seguimiento al curso de la reacción. De acuerdo con la **ley de Beer**, la absorción de la radiación electromagnética por parte de una sustancia a una longitud de onda en particular es directamente proporcional a su concentración.

Sección 14.3 La relación cuantitativa entre la velocidad y la concentración se expresa mediante una **ley de velocidad**, la cual por lo general tiene la siguiente forma:

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \dots$$

A la constante k en la ley de velocidad se le conoce como **constante de velocidad**; a los exponentes m , n , y así sucesivamente se les llama **órdenes de reacción** para los reactivos. La suma de los órdenes de reacción da el **orden de reacción general**. Los órdenes de reacción se deben determinar de manera experimental. Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden de reacción general. Para una reacción en la cual el orden general de reacción es 1, k tiene unidades de s^{-1} ; para una en la cual el orden de reacción general es igual a 2, k tiene unidades de $M^{-1} s^{-1}$.

Sección 14.4 Las leyes de velocidad se pueden utilizar para determinar las concentraciones de los reactivos o productos en cualquier tiempo durante una reacción. En una **reacción de primer orden**, la velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo elevado a la primera potencia: $\text{velocidad} = k[A]$. En dichos casos la forma integrada de la ley de velocidad es $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$, donde $[A]_t$ es la concentración de un reactivo A en un tiempo t , k es la constante de velocidad y $[A]_0$ es la concentración inicial de A. Así, para una reacción de primer orden, la gráfica de $\ln[A]$ en función del tiempo da una línea recta con pendiente $-k$.

Una **reacción de segundo orden** es aquella en la cual el orden de reacción general es igual a 2. Si la ley de velocidad de segundo orden depende de la concentración de un solo reactivo, entonces la velocidad $= k[A]^2$, y la dependencia del tiempo de $[A]$ está dada por la forma integrada de la ley

de velocidad: $1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$. En este caso una gráfica de $1/[A]_t$ en función del tiempo genera una línea recta.

La **vida media** de una reacción, $t_{1/2}$, representa el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a la mitad de su valor original. Para una reacción de primer orden, la vida media depende solamente de la constante de velocidad y no de la concentración inicial: $t_{1/2} = 0.693/k$. La vida media de una reacción de segundo orden depende tanto de la constante de velocidad como de la concentración inicial de A: $t_{1/2} = 1/k[A]_0$.

Sección 14.5 El **modelo de colisión**, el cual asume que las reacciones ocurren como resultado de las colisiones entre las moléculas, ayuda a explicar por qué las magnitudes de las constantes de velocidad aumentan con el aumento de la temperatura. Mientras más grande sea la energía cinética de las moléculas en colisión, más grande es la energía de la colisión. A la energía mínima necesaria para que ocurra una reacción se le llama **energía de activación**, E_a . Una colisión con energía E_a o mayor puede provocar que los átomos de las moléculas que colisionan alcancen el **complejo activado** (o **estado de transición**), que es el arreglo de mayor energía en la trayectoria desde los reactivos hasta los productos. Incluso si una colisión es lo suficientemente energética, pudiera no dar lugar a la reacción; los reactivos deben también estar orientados correctamente unos respecto de otros para que la colisión sea eficaz.

Debido a que la energía cinética de las moléculas depende de la temperatura, la constante de velocidad de una reacción depende en gran medida de la temperatura. La relación entre k y la temperatura está dada por la **ecuación de Arrhenius**: $k = Ae^{-E_a/RT}$. Al término A se le llama **factor de frecuencia**; relaciona el número de colisiones que se orientan favorablemente a la reacción. Por lo general, la ecuación de Arrhenius se utiliza en la forma logarítmica: $k = \ln A - E_a/RT$. Así, una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ genera una línea recta con pendiente igual a $-E_a/RT$.

Sección 14.6 Un **mecanismo de reacción** detalla las etapas individuales que ocurren en el curso de una reacción. Cada una de estas etapas, llamadas **reacciones elementales**, tiene una ley de velocidad bien definida que depende del número de moléculas (**molecularidad**) de cada etapa. Las reacciones elementales están definidas ya sea como **unimoleculares**, **bimoleculares** o **termoleculares**, dependiendo de si están involucradas una, dos o tres moléculas de reactivos, respectivamente. Las reacciones termoleculares elementales son muy raras. Las reacciones unimoleculares, bimoleculares y termoleculares siguen las leyes de velocidad de primer orden general, segundo orden general, y tercer orden general, respectivamente. Muchas reacciones ocurren mediante un mecanismo multietapas, lo que involucra dos o más reacciones elementales, o etapas. Un **intermediario** se produce en una etapa elemental, se consume en una etapa elemental subsiguiente, y por lo tanto no aparece en la ecuación general para la reacción. Cuando el mecanismo tiene varias etapas elementales, la velocidad general está limitada por la etapa elemental más lenta, llamada **etapa**

determinante de la velocidad. Una etapa elemental rápida que sigue a la etapa determinante de la velocidad no tendrá efecto en la ley de velocidad de la reacción. Con frecuencia una etapa rápida que antecede a la etapa determinante de la velocidad crea un equilibrio que involucra a un intermediario. Para que el mecanismo sea válido, la ley de velocidad predicha por el mecanismo debe ser la misma que la observada de manera experimental.

Sección 14.7 Un **catalizador** es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin que experimente un cambio químico neto. Esto lo lleva a cabo al proporcionar un mecanismo para la reacción diferente, uno que tiene una energía de activación menor. Un **catalizador homogéneo** es aquel que se encuentra en la misma fase que los reactivos. Un **catalizador heterogéneo** tiene una fase diferente a la de los reactivos. Con frecuencia los metales divididos finamente se

utilizan como catalizadores heterogéneos para reacciones en disoluciones y en fase gaseosa. Las moléculas de los reactivos pueden llevar a cabo enlazamiento, o **adsorción**, en la superficie del catalizador. La adsorción de un reactivo en sitios específicos sobre la superficie hace que la ruptura del enlace sea más fácil, lo que disminuye la energía de activación. La catálisis en los seres vivos se lleva a cabo mediante las **enzimas**, moléculas grandes de proteínas que por lo general catalizan una reacción muy específica. A las moléculas reaccionantes específicas involucradas en la reacción enzimática se les llama **sustratos**. Al sitio de la enzima en donde ocurre la catálisis se le llama **sito activo**. En el **modelo de llave y cerradura** de la catálisis de la enzima, las moléculas de sustrato se enlazan de manera muy específica con el sitio activo de la enzima, después de lo cual se puede llevar a cabo la reacción.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender los factores que influyen en la velocidad de las reacciones químicas.
- Determinar la velocidad de una reacción dados el tiempo y la concentración.
- Relacionar la velocidad de formación de los productos y la velocidad de desaparición de los reactivos dada la ecuación química balanceada para la reacción.
- Comprender la forma y el significado de la ley de velocidad incluyendo los conceptos de orden de reacción y constante de velocidad.
- Determinar la ley de velocidad y la constante de velocidad para una reacción a partir de una serie de experimentos dadas las velocidades medidas para varias concentraciones de reactivos.
- Utilizar la forma integrada de la ley de velocidad para determinar la concentración de un reactivo en un tiempo determinado.
- Explicar cómo afecta la energía de activación a la velocidad y utilizar la ecuación de Arrhenius.
- Predecir una ley de velocidad para una reacción que tiene un mecanismo multietapas, dadas las etapas individuales del mecanismo.
- Explicar cómo funciona un catalizador.

ECUACIONES CLAVE

$$\bullet \text{ Velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad [14.4]$$

Relación de las velocidades con los componentes de la ecuación química balanceada

$$\bullet \text{ Velocidad} = k[A]^m[B]^n \quad [14.7]$$

Forma general de la ley de velocidad

$$\bullet \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{o} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad [14.12]$$

Forma integrada de la ley de velocidad de primer orden

$$\bullet \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad [14.14]$$

Forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden

$$\bullet t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad [14.15]$$

Relación de la vida media y la constante de velocidad para una reacción de primer orden

$$\bullet k = Ae^{-E_a/RT} \quad [14.19]$$

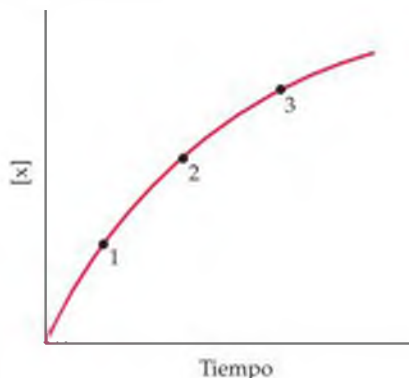
Ecuación de Arrhenius, la cual expresa la manera en que la constante de velocidad depende de la temperatura

$$\bullet \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [14.20]$$

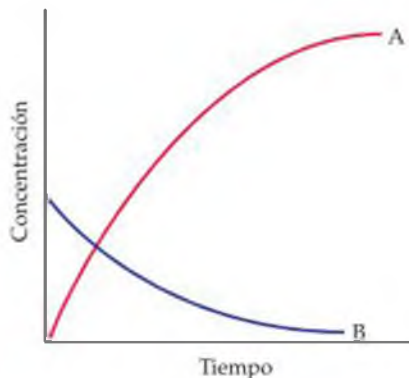
Forma lineal de la ecuación de Arrhenius

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 14.1** Considere la siguiente gráfica de la concentración de una sustancia en función del tiempo. (a) ¿Es X un reactivo o producto de la reacción? (b) ¿Por qué la velocidad de la reacción promedio es mayor entre los puntos 1 y 2 que entre los puntos 2 y 3? [Sección 14.2]

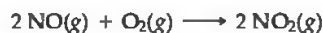


- 14.2** Estudie la velocidad de la reacción, midiendo tanto la concentración del reactivo como la concentración del producto como una función del tiempo, y obtenga los siguientes resultados:



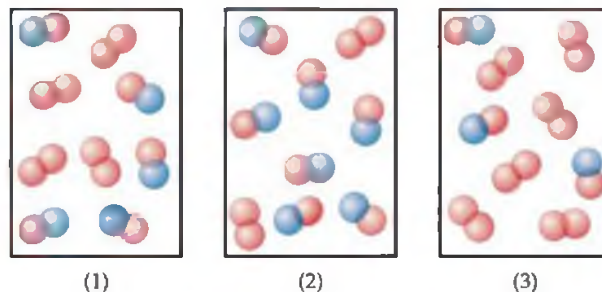
¿Qué ecuación química es consistente con estos datos?

- (a) $A \rightarrow B$, (b) $B \rightarrow A$, (c) $A \rightarrow 2B$,
(d) $B \rightarrow 2A$. Explique su elección. [Sección 14.2]
- 14.3** Realice una serie de experimentos para la reacción $A \rightarrow B + C$ y encuentre que la ley de velocidad tiene la forma $\text{velocidad} = k[A]^x$. Determine el valor de x en cada uno de los siguientes casos: (a) No existe cambio en la velocidad cuando $[A]$ se triplica. (b) La velocidad aumenta por un factor de 9 cuando $[A]$ se triplica. (c) Cuando $[A]$ se duplica, la velocidad aumenta por un factor de 8. [Sección 14.3]
- 14.4** Los siguientes diagramas representan mezclas de NO(g) y $\text{O}_2\text{(g)}$. Estas dos sustancias reaccionan de la siguiente manera:

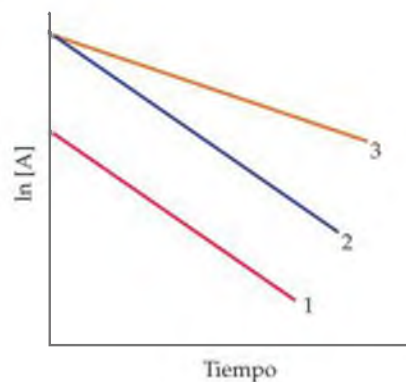


Experimentalmente se determinó que la velocidad es de segundo orden con respecto al NO y de primer orden con respecto al O_2 . De acuerdo con este hecho, ¿cuál de las si-

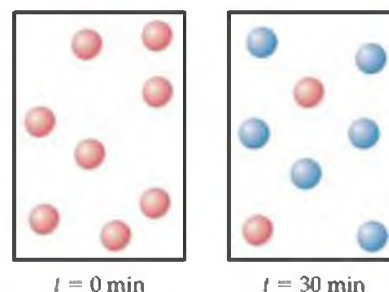
guientes mezclas tendrá la velocidad inicial más rápida? [Sección 14.3]



- 14.5** Un amigo estudia una reacción de primer orden y obtiene las tres gráficas siguientes debido a los experimentos realizados a dos temperaturas diferentes. (a) ¿Qué par de líneas representa los experimentos hechos a la misma temperatura?, ¿qué explica la diferencia en estas dos líneas?, ¿de qué manera son iguales? (b) ¿Cuál par de líneas representa los experimentos realizados con la misma concentración inicial pero a temperaturas diferentes?, ¿qué línea es probable que represente la temperatura más baja?, ¿cómo lo sabe? [Sección 14.4]

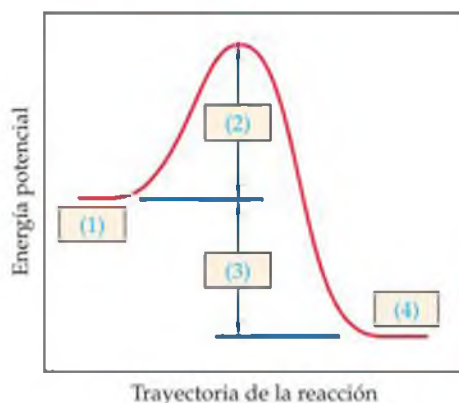


- 14.6** (a) Dados los siguientes diagramas en $t = 0$ y $t = 30$, ¿cuál es la vida media de la reacción si ésta sigue la cinética de primer orden?



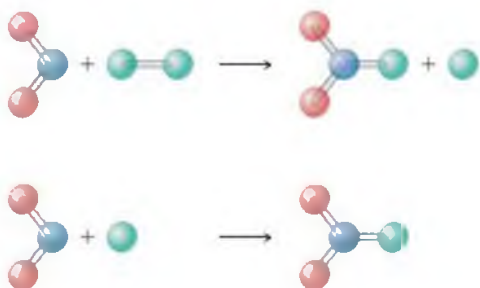
- (b) Después de cuatro periodos de vida media para una reacción de primer orden, ¿qué fracción del reactivo prevalece? [Sección 14.4]

- 14.7 El siguiente diagrama muestra el perfil de reacción de una reacción. Identifique los componentes indicados mediante los cuadros. [Sección 14.5]

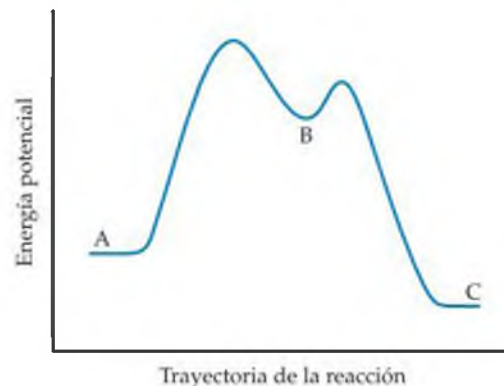


- 14.8 Estudie el efecto de la temperatura sobre la velocidad de dos reacciones y grafique el logaritmo natural de la constante de velocidad para cada reacción como una función de $1/T$. ¿Cómo se comparan las dos gráficas (a) si la energía de activación de la segunda reacción es más alta que la energía de activación de la primera reacción, pero las dos reacciones tienen el mismo factor de frecuencia, y (b) si el factor de frecuencia de la segunda reacción es más alto que el factor de frecuencia de la primera reacción, pero las dos reacciones tienen la misma energía de activación? [Sección 14.5]

- 14.9 Considere el diagrama que aparece a continuación, el cual representa dos etapas de una reacción general. Las esferas rojas son oxígeno, las azules son nitrógeno y las verdes son flúor. (a) Escriba la ecuación química para cada etapa de la reacción. (b) Escriba la ecuación para la reacción general. (c) Identifique el intermediario en el mecanismo. (d) Escriba la ley de velocidad para la reacción general si la primera etapa es lenta, la etapa determinante de la velocidad. [Sección 14.6]



- 14.10 De acuerdo con el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción $A \rightarrow C$? ¿Cuántos estados de transición existen? ¿Cuál etapa es la más rápida? ¿Es $A \rightarrow C$ una reacción exotérmica o endotérmica? [Sección 14.6]



- 14.11 Dibuje un estado de transición posible para la reacción bimolecular descrita a continuación (las esferas azules son átomos de nitrógeno, las rojas son átomos de oxígeno). Utilice líneas punteadas para representar los enlaces que se encuentran dentro del proceso de rompimiento o formación en el estado de transición. [Sección 14.6]



- 14.12 El siguiente diagrama representa un mecanismo imaginario de dos etapas. Deje que las esferas rojas representen al elemento A, las verdes al elemento B y las azules al elemento C. (a) Escriba la ecuación para la reacción neta que ocurre. (b) Identifique al intermediario. (c) Identifique al catalizador. [Secciones 14.6 y 14.7]



EJERCICIOS

Velocidades de reacción

- 14.13 (a) ¿Qué significa el término *velocidad de reacción*? (b) Escriba tres factores que influyen en la velocidad de una reacción química (c) ¿Qué información es necesaria para relacionar la velocidad de desaparición de los reactivos con la velocidad de aparición de los productos?
- 14.14 (a) ¿Cuáles son las unidades utilizadas de manera general para expresar las velocidades de reacción que se llevan a cabo en una disolución? (b) De su experiencia diaria, escriba dos ejemplos de los efectos de la temperatura en las velocidades de reacción. (c) ¿Cuál es la diferencia entre velocidad promedio y velocidad instantánea?

- 14.15 Considere la siguiente reacción acuosa hipotética: $A(ac) \rightarrow B(ac)$. Se adiciona a un matraz 0.065 mol de A en un volumen total de 100.0 mL. Se recopilaban los datos siguientes:

Tiempo (min)	0	10	20	30	40
Moles de A	0.065	0.051	0.042	0.036	0.031

(a) Calcule el número de moles de B en cada uno de los tiempos de la tabla, asuma que no existen moléculas de B en el tiempo 0. (b) Calcule la velocidad promedio de desaparición de A para cada intervalo de 10 min, en unidades de M/s. (c) Entre $t = 10$ min y $t = 30$ min, ¿cuál es la velocidad promedio de aparición de B en unidades de M/s? Asuma que el volumen de la disolución es constante.

- 14.16** A un matraz se le adicionó 0.100 mol de A y se le permite reaccionar para formar B de acuerdo con la reacción hipotética en fase gaseosa $A(g) \longrightarrow B(g)$. Se recopilaron los datos siguientes:

Tiempo (s)	0	40	80	120	160
Moles de A	0.100	0.067	0.045	0.030	0.020

(a) Calcule el número de moles de B en cada uno de los tiempos de la tabla. (b) Calcule la velocidad promedio de desaparición de A para cada intervalo de 40 s, en unidades de mol/s. (c) ¿Qué información adicional será necesaria para calcular la velocidad en unidades de concentración por tiempo?

- 14.17** Se estudió la isomerización del metil isonitrilo (CH_3NC) a acetoniitrilo (CH_3CN) en fase gaseosa a 215 °C, y se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (s)	$[\text{CH}_3\text{NC}]$ (M)
0	0.0165
2,000	0.0110
5,000	0.00591
8,000	0.00314
12,000	0.00137
15,000	0.00074

(a) Calcule la velocidad promedio de la reacción, en M/s, para el intervalo de tiempo entre cada medición. (b) Grafique $[\text{CH}_3\text{NC}]$ en función del tiempo, y determine las velocidades instantáneas en M/s a $t = 5000$ s y $t = 8000$ s.

- 14.18** Se midió la velocidad de desaparición del HCl para la siguiente reacción:

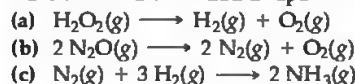


Se obtuvieron los siguientes datos:

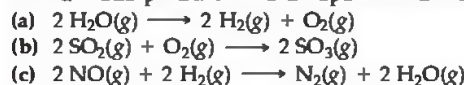
Tiempo (min)	$[\text{HCl}]$ (M)
0.0	1.85
54.0	1.58
107.0	1.36
215.0	1.02
430.0	0.580

- (a) Calcule la velocidad promedio de la reacción, en M/s, para el intervalo de tiempo entre cada medición. (b) Grafique $[\text{HCl}]$ en función del tiempo, y determine las velocidades instantáneas en M/min y M/s a $t = 75.0$ min y $t = 250$ min.

- 14.19** Para cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa, indique cómo se relaciona la velocidad de desaparición de cada reactivo con la velocidad de aparición de cada producto.



- 14.20** Para cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa, escriba la expresión de velocidad en términos de la aparición de cada producto o la desaparición de cada reactivo:



- 14.21** (a) Considere la combustión de $\text{H}_2(g)$: $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(g)$. Si el hidrógeno se quema a una velocidad de 0.85 mol/s, ¿cuál es la velocidad de consumo del oxígeno? ¿Cuál es la velocidad de formación del vapor de agua? (b) En un recipiente cerrado se lleva a cabo la reacción $2 \text{NO}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2 \text{NOCl}(g)$. Si la presión parcial del NO disminuye a una velocidad de 23 torr/min, ¿cuál es la velocidad de cambio de la presión total en el recipiente?

- 14.22** (a) Considere la combustión de etileno, $\text{C}_2\text{H}_4(g) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$. Si la concentración de C_2H_4 disminuye a una velocidad de 0.025 M/s, ¿cuáles son las velocidades de cambio en las concentraciones de CO_2 y H_2O ? (b) La velocidad a la que disminuye la presión parcial de N_2H_4 en un recipiente cerrado para la reacción $\text{N}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(g)$ es de 63 torr/h. ¿Cuáles son las velocidades de cambio de la presión parcial de NH_3 y cuál es la presión total en el recipiente?

Leyes de velocidad

- 14.23** Una reacción $A + B \longrightarrow C$ cumple la siguiente ley de velocidad: velocidad = $k[B]^2$. (a) Si se duplica $[A]$, ¿cómo cambiará la velocidad? ¿Cambiará la constante de velocidad? Explique su respuesta. (b) ¿Cuáles son los órdenes de reacción con respecto a A y B? ¿Cuál es el orden de reacción general? (c) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

- 14.24** Considere una reacción hipotética entre A, B y C que es de primer orden con respecto a A, de orden cero con respecto a B, y de segundo orden con respecto a C. (a) Escriba la ley de velocidad para la reacción. (b) ¿Cómo cambia la velocidad cuando se duplica $[A]$ y las otras concentraciones de los reactivos permanecen constantes? (c) ¿Cómo cambia la velocidad cuando $[B]$ se triplica y las demás concentraciones

permanecen constantes? (d) ¿Cómo cambia la velocidad cuando $[C]$ se triplica y las demás concentraciones de los reactivos permanecen constantes? (e) ¿Debido a qué factor se modifica la velocidad cuando se triplican las concentraciones de los tres reactivos?

- 14.25** La descomposición del N_2O_5 en tetracloruro de carbono se lleva a cabo de la siguiente manera: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. La ley de velocidad es de primer orden con respecto al N_2O_5 . A 64 °C la constante de velocidad es de $4.82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. (a) Escriba la ley de velocidad para la reacción. (b) ¿Cuál es la velocidad de la reacción cuando $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.0240 \text{ M}$? (c) ¿Qué sucede con la velocidad cuando la concentración de N_2O_5 se duplica a 0.0480 M?

14.26 Considere la siguiente reacción:



(a) La ley de velocidad para la reacción anterior es de primer orden con respecto al H_2 y de segundo orden con respecto al NO . Escriba la ley de velocidad. (b) Si la constante de velocidad para esta reacción a 1000 K es de $6.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de reacción cuando $[\text{NO}] = 0.035 \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0.015 \text{ M}$? (c) ¿Cuál es la velocidad de reacción a 1000 K cuando aumenta la concentración de NO a 0.10 M , mientras que la concentración de H_2 es de 0.010 M ?

14.27 Considere la siguiente reacción:



La ley de velocidad para esta reacción es de primer orden con respecto al CH_3Br y de primer orden con respecto al OH^- . Cuando $[\text{CH}_3\text{Br}]$ es de $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-]$ es de 0.050 M , la velocidad de reacción a 298 K es de 0.0432 M/s . (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿Qué sucedería con la velocidad si la concentración del OH^- se triplicara?

14.28 La reacción entre el bromuro de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) y el ion hidróxido en alcohol etílico a 330 K, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br(alc)} + \text{OH}^-(\text{alc}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} + \text{Br}^-(\text{alc})$, es de primer orden con respecto al bromuro de etilo y con respecto al ion hidróxido. Cuando el $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$ es 0.0477 M y el $[\text{OH}^-]$ es 0.100 M , la velocidad de desaparición del bromuro de etilo es de $1.7 \times 10^{-7} \text{ M/s}$. (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿Cómo cambiaría la velocidad de desaparición del bromuro de etilo si la disolución se diluyera al agregar un volumen igual de alcohol etílico puro a la disolución?

14.29 El ion yoduro reacciona con ion hipoclorito (el ingrediente activo en los blanqueadores con cloro) de la siguiente manera: $\text{OCl}^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$. Esta reacción rápida produce los siguientes datos respecto a la velocidad:

$[\text{OCl}^-] (\text{M})$	$[\text{I}^-] (\text{M})$	Velocidad (M/s)
1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.36×10^{-4}
3.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.72×10^{-4}
1.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.72×10^{-4}

(a) Escriba la ley de velocidad para esta reacción. (b) Calcule la constante de velocidad. (c) Calcule la velocidad cuando $[\text{OCl}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{I}^-] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

14.30 Se estudió la reacción $2 \text{ClO}_2(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{ClO}_3^-(\text{ac}) + \text{ClO}_2^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ con los siguientes resultados:

Experimento	$[\text{ClO}_2] (\text{M})$	$[\text{OH}^-] (\text{M})$	Velocidad (M/s)
1	0.060	0.030	0.0248
2	0.020	0.030	0.00276
3	0.020	0.090	0.00828

(a) Determine la ley de velocidad para la reacción. (b) Calcule la constante de velocidad. (c) Calcule la velocidad cuando $[\text{ClO}_2] = 0.100 \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 0.050 \text{ M}$.

14.31 Se midieron los siguientes datos para la reacción $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3(\text{g})$:

Experimento	$[\text{BF}_3] (\text{M})$	$[\text{NH}_3] (\text{M})$	Velocidad inicial (M/s)
1	0.250	0.250	0.2130
2	0.250	0.125	0.1065
3	0.200	0.100	0.0682
4	0.350	0.100	0.1193
5	0.175	0.100	0.0596

(a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción? (b) ¿Cuál es el orden de reacción general? (c) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para la reacción? (d) ¿Cuál es la velocidad cuando $[\text{BF}_3] = 0.100 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 0.500 \text{ M}$?

14.32 Los siguientes datos fueron recolectados para la velocidad de desaparición del NO en la reacción $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$:

Experimento	$[\text{NO}] (\text{M})$	$[\text{O}_2] (\text{M})$	Velocidad inicial (M/s)
1	0.0126	0.0125	1.41×10^{-2}
2	0.0252	0.0125	5.64×10^{-2}
3	0.0252	0.0250	1.13×10^{-1}

(a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción? (b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿Cuál es el valor promedio de la constante de velocidad calculado a partir de los tres conjuntos de datos? (d) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del NO cuando $[\text{NO}] = 0.0750 \text{ M}$ y $[\text{O}_2] = 0.0100 \text{ M}$? (e) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del O_2 a la concentración dada en el inciso (d)?

[14.33] Considere la reacción en fase gaseosa entre el óxido nítrico y el bromo a 273°C : $2 \text{NO(g)} + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NOBr(g)}$. Se obtuvieron los siguientes datos para la velocidad inicial de aparición del NOBr :

Experimento	$[\text{NO}] (\text{M})$	$[\text{Br}_2] (\text{M})$	Velocidad inicial (M/s)
1	0.10	0.20	24
2	0.25	0.20	150
3	0.10	0.50	60
4	0.35	0.50	735

(a) Determine la ley de velocidad. (b) Calcule el valor promedio de la constante de velocidad para la aparición del NOBr a partir de los cuatro conjuntos de datos. (c) ¿Cómo se relaciona la velocidad de aparición del NOBr con la velocidad de desaparición del Br_2 ? (d) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del Br_2 cuando $[\text{NO}] = 0.075 \text{ M}$ y $[\text{Br}_2] = 0.25 \text{ M}$?

[14.34] Considere la reacción del ion peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) con ion yoduro (I^-) en una disolución acuosa:



A una temperatura en particular la velocidad de desaparición del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ varía con las concentraciones de los reactivos de la siguiente manera:

Experimento	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] (M)$	$[\text{I}^-] (M)$	Velocidad inicial (M/s)
1	0.018	0.036	2.6×10^{-6}
2	0.027	0.036	3.9×10^{-6}
3	0.036	0.054	7.8×10^{-6}
4	0.050	0.072	1.4×10^{-5}

Cambio de concentración con el tiempo

14.35 (a) Defina los siguientes símbolos que se encuentran en las ecuaciones de velocidad: $[A]_0$, $t_{1/2}$, $[A]_t$, k . ¿Qué cantidad, al graficarla en función del tiempo, producirá una línea recta para una reacción de primer orden?

14.36 (a) Para una reacción de segundo orden, ¿qué cantidad, al graficarla en función del tiempo, generará una línea recta? (b) ¿En qué difieren las vidas medias de las reacciones de primer y segundo orden?

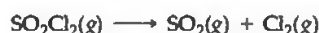
14.37 (a) La descomposición en fase gaseosa del SO_2Cl_2 , $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$, es de primer orden con respecto al SO_2Cl_2 . A 600 K la vida media de este proceso es de 2.3×10^5 s. ¿Cuál es la constante de velocidad a esta temperatura? (b) A 320 °C la constante de velocidad es de $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuál es la vida media a esta temperatura?

14.38 El yodo molecular, $\text{I}_2(g)$, se disocia en los átomos de yodo a 625 K con una constante de velocidad de primer orden de 0.271 s^{-1} . (a) ¿Cuál es la vida media de esta reacción? (b) Si comienza con I_2 0.050 M a esta temperatura, ¿cuánto quedará después de 5.12 s si asume que los átomos de yodo no se combinan de nuevo para formar I_2 ?

14.39 Como se describió en el ejercicio 14.37, la descomposición del cloruro de sulfuro (SO₂Cl₂) es un proceso de primer orden. La constante de velocidad para la descomposición a 660 K es $4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. (a) Si comenzamos con SO_2Cl_2 a una presión inicial de 375 torr, ¿cuál es la presión de esta sustancia después de 65 s? (b) ¿En qué tiempo la presión del SO_2Cl_2 declinará a un décimo de su valor inicial?

14.40 La constante de velocidad de primer orden para la descomposición del N_2O_5 , $2\text{N}_2\text{O}_5(g) \longrightarrow 4\text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$, a 70 °C es de $6.82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Suponga que comenzamos con 0.0250 moles de $\text{N}_2\text{O}_5(g)$ en un volumen de 2.0 L. (a) ¿Cuántos moles de N_2O_5 quedarán después de 5 min? (b) ¿Cuántos minutos tomará para que la cantidad de N_2O_5 se reduzca a 0.010 mol? (c) ¿Cuál es la vida media de N_2O_5 a 70 °C?

14.41 La reacción



es de primer orden con respecto al SO_2Cl_2 . Mediante el uso de los siguientes datos cinéticos, determine la magnitud de la constante de velocidad de primer orden:

(a) Determine la ley de velocidad para la reacción. (b) ¿Cuál es el valor promedio de la constante de velocidad para la desaparición del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ basado en los cuatro conjuntos de datos? (c) ¿Cómo está relacionada la velocidad de desaparición del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ con la velocidad de desaparición del I^- ? (d) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del I^- cuando $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.025 \text{ M}$ y $[\text{I}^-] = 0.050 \text{ M}$?

Tiempo (s)	Presión SO_2Cl_2 (atm)
0	1.000
2,500	0.947
5,000	0.895
7,500	0.848
10,000	0.803

14.42 De los datos que aparecen a continuación para la isomerización de primer orden en fase gaseosa de CH_3NC a 215 °C, calcule la constante de velocidad de primer orden y la vida media de la reacción:

Tiempo (s)	Presión CH_3NC (torr)
0	502
2,000	335
5,000	180
8,000	95.5
12,000	41.7
15,000	22.4

14.43 Considere los datos presentados en el ejercicio 14.15. (a) Mediante el uso de las gráficas apropiadas, determine si la reacción es de primer orden o de segundo orden. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para la reacción? (c) ¿Cuál es la vida media para la reacción?

14.44 Considere los datos presentados en el ejercicio 14.16. (a) Determine si la reacción es de primer o de segundo orden. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (c) ¿Cuál es la vida media?

14.45 Se estudia la descomposición en fase gaseosa del NO_2 , $2\text{NO}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$, a 383 °C, dando los siguientes datos:

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2] (M)$
0.0	0.100
5.0	0.017
10.0	0.0090
15.0	0.0062
20.0	0.0047

(a) ¿Es la reacción de primer o de segundo orden con respecto a la concentración de NO_2 ? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

- 14.46** La sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), también conocida como azúcar de mesa, reacciona en disoluciones ácidas diluidas para formar dos azúcares más sencillas, la glucosa y la fructosa, ambas de las cuales tienen la fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. A 23°C y en HCl 0.5 M , se obtuvieron los siguientes datos para la desaparición de la sacarosa:

Tiempo (min)	$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] (\text{M})$
0	0.316
39	0.274
80	0.238
140	0.190
210	0.146

(a) ¿Es la reacción de primer o de segundo orden con respecto a $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

Temperatura y velocidad

- 14.47** (a) ¿Qué factores determinan si una colisión entre dos moléculas da lugar a una reacción química? (b) De acuerdo con el modelo de colisión, ¿por qué la temperatura afecta el valor de la constante de velocidad?

- 14.48** (a) ¿En cuál de las siguientes reacciones esperarías que el factor de la orientación fuera el menos importante al generar la reacción? $\text{NO} + \text{O} \longrightarrow \text{NO}_2$, o $\text{H} + \text{Cl} \longrightarrow \text{HCl}$? (b) ¿Cómo ayuda la teoría cinética molecular a comprender la dependencia de la temperatura en las reacciones químicas?

- 14.49** Calcule la fracción de los átomos en una muestra de gas argón a 400 K que tiene una energía de 10.0 kJ o mayor?

- 14.50** (a) La energía de activación para la isomerización del metil isonitrilo (Figura 14.6) es de 160 kJ/mol . Calcule la fracción de las moléculas de metil isonitrilo que tienen una energía de 160.0 kJ o mayor a 500 K . (b) Calcule esta fracción para una temperatura de 510 K . ¿Cuál es la relación de la fracción a 510 K con la de 500 K ?

- 14.51** La reacción en fase gaseosa $\text{Cl}(\text{g}) + \text{HBr}(\text{g}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{Br}(\text{g})$ tiene un cambio de entalpía general de -66 kJ . La energía de activación para la reacción es de 7 kJ . (a) Esquematice el perfil de energía para la reacción, e identifique E_a y ΔE . (b) ¿Cuál es la energía de activación para la reacción inversa?

- 14.52** Para el proceso elemental $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g})$ la energía de activación (E_a) y la ΔE general son de 154 kJ/mol , y 136 kJ/mol , respectivamente. (a) Esquematice el perfil de energía para esta reacción e identifique E_a y ΔE . (b) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

- 14.53** De acuerdo con sus energías de activación y sus cambios de energía y asumiendo que todos los factores de colisión son los mismos, ¿cuál de las siguientes reacciones será la más rápida y cuál será la más lenta? Explique su respuesta.

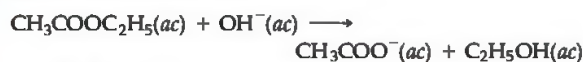
- (a) $E_a = 45\text{ kJ/mol}$; $\Delta E = -25\text{ kJ/mol}$
 (b) $E_a = 35\text{ kJ/mol}$; $\Delta E = -10\text{ kJ/mol}$
 (c) $E_a = 55\text{ kJ/mol}$; $\Delta E = -10\text{ kJ/mol}$

- 14.54** ¿Cuál de las reacciones en el ejercicio 14.53 será más rápida en la dirección inversa?, ¿cuál será la más lenta? Explique su respuesta.

- 14.55** Una reacción de primer orden tiene una constante de velocidad de $2.75 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ a 20°C . ¿Cuál es el valor de k a 60°C si (a) $E_a = 75.5\text{ kJ/mol}$; (b) $E_a = 125\text{ kJ/mol}$?

- 14.56** Comprender el comportamiento a altas temperaturas de los óxidos de nitrógeno es esencial para controlar la contaminación generada en los motores de los automóviles. La descomposición del óxido nítrico (NO) a N_2 y O_2 es de segundo orden con una constante de velocidad de $0.0796\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ a 737°C y $0.0815\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ a 947°C . Calcule la energía de activación para la reacción.

- 14.57** La velocidad de la reacción



se midió a distintas temperaturas, y se obtuvieron los siguientes datos:

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$k (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
15	0.0521
25	0.101
35	0.184
45	0.332

Mediante el uso de los datos anteriores, grafique $\ln k$ en función de $1/T$. Utilice su gráfica y determine el valor de E_a .

- 14.58** En la siguiente tabla aparece la dependencia de temperatura de la constante de velocidad para una reacción:

Temperatura (K)	$k (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
600	0.028
650	0.22
700	1.3
750	6.0
800	23

Calcule E_a y A .

- [14.59]** La energía de activación de cierta reacción es de 65.7 kJ/mol . ¿Cuántas veces más rápida será la reacción a 50°C que a 0°C ?

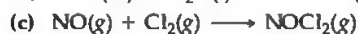
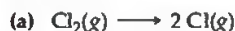
- [14.60]** La siguiente es una cita de un artículo en el número del 18 agosto de 1998 del *New York Times* acerca de la degradación de la celulosa y el almidón: "Una caída de 18 grados Fahrenheit [de 77 a 59°F] disminuye la velocidad de la reacción seis veces; una caída de 36 grados [de 77 a 41°F] produce una disminución de 40 veces en la velocidad". (a) Calcule las energías de activación para el proceso de degradación basado en las dos estimaciones del efecto en la velocidad. ¿Son consistentes los valores? (b) Asuma que el valor de E_a es calculado a partir de la caída de 36 grados y que la velocidad de degradación es de primer orden con una vida media a 25°C de 2.7 años, calcule la vida media para la degradación a una temperatura de -15°C .

Mecanismos de reacción

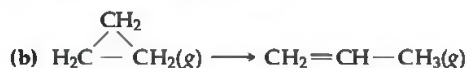
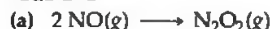
14.61 (a) ¿Qué significa el término *reacción elemental*? (b) ¿Cuál es la diferencia entre una reacción elemental *unimolecular* y una *bimolecular*? (c) ¿Qué es un *mecanismo de reacción*?

14.62 (a) ¿Qué significa el término *molecularidad*? (b) ¿Por qué son tan raras las reacciones elementales termoleculares? (c) ¿Qué es un *intermediario* en un mecanismo?

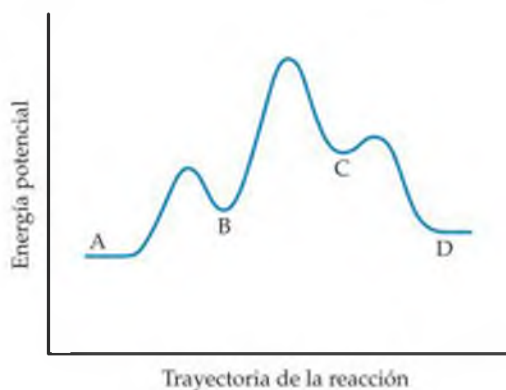
14.63 ¿Cuál es la molecularidad en cada una de las siguientes reacciones elementales? Escriba la ley de velocidad para cada una.



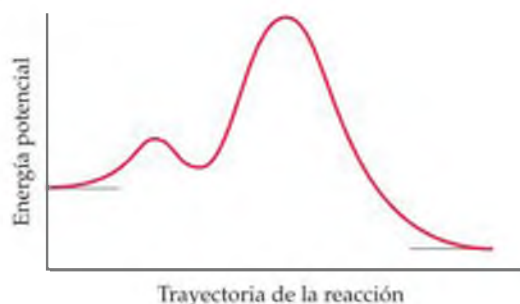
14.64 ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las siguientes reacciones elementales? Escriba la ley de velocidad para cada una.



14.65 (a) Basado en el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción $\text{A} \longrightarrow \text{D}$? (b) ¿Cuántos estados de transición tiene? (c) ¿Cuál etapa es la más rápida? (d) ¿Es la reacción $\text{A} \longrightarrow \text{D}$ exotérmica o endotérmica?



14.66 Considere el siguiente perfil de energía.



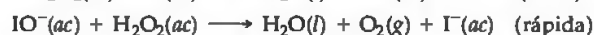
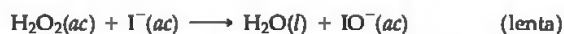
(a) ¿Cuántas reacciones elementales existen en el mecanismo de reacción? (b) ¿Cuántos intermediarios se forman en la reacción? (c) ¿Cuál etapa es la limitante de la velocidad? (d) ¿Es la reacción general exotérmica o endotérmica?

14.67 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción en fase gaseosa de H_2 con ICl :



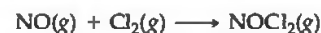
(a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción general. (b) Identifique cualquier intermediario en el mecanismo. (c) Escriba las leyes de velocidad para cada reacción elemental en el mecanismo. (d) Si la primera etapa es lenta y la segunda es rápida, ¿qué ley de velocidad espera observar en la reacción general?

14.68 La descomposición del peróxido de hidrógeno se cataliza por ion yoduro. La reacción catalizada procede mediante un mecanismo de dos etapas:



(a) Escriba la ley de velocidad para cada reacción elemental del mecanismo. (b) Escriba la ecuación química del proceso general. (c) Identifique los intermediarios, si existen, en el mecanismo. (d) Asuma que la primera etapa del mecanismo es la determinante de la velocidad, y prediga la ley de velocidad para el proceso general.

14.69 La reacción $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$ cumple a la ley de velocidad, $\text{velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$. Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción:

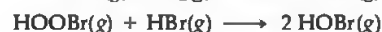
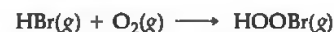


(a) ¿Cuál será la ley de velocidad si la primera etapa es la determinante de la velocidad? (b) Basándose en la ley de velocidad observada, ¿qué puede concluir con respecto a las velocidades relativas de las dos etapas?

14.70 Se ha estudiado la oxidación en fase gaseosa del HBr con O_2 :



Encuentra que la reacción es de primer orden con respecto al HBr y de primer orden con respecto al O_2 . Y propone el siguiente mecanismo:



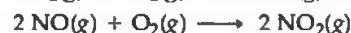
(a) Indique la manera en que se suman las reacciones elementales para dar la reacción general. (Sugerencia: deberá multiplicar por 2 los coeficientes de una de las ecuaciones). (b) De acuerdo con la ley de velocidad, ¿qué etapa es la determinante de la velocidad? (c) ¿Cuáles son los intermediarios en este mecanismo? (d) Si no puede detectar HOBr o HOObBr entre los productos, ¿lo anterior contradice su mecanismo?

Catálisis

14.71 (a) ¿Qué parte del perfil de energía de la reacción se ve afectada por un catalizador? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo?

14.72 (a) La mayoría de los catalizadores heterogéneos importantes son materiales sólidos que se dividen de manera muy fina. ¿Por qué el tamaño de la partícula es tan importante? (b) ¿Qué función desempeña la adsorción en la acción de un catalizador homogéneo?

14.73 La oxidación del SO_2 a SO_3 se cataliza mediante NO_2 . La reacción procede de la siguiente manera:



(a) Muestre que se pueden sumar las dos reacciones para que den la oxidación general del SO_2 por el O_2 para dar SO_3 . (Sugerencia: la primera reacción se debe multiplicar por un factor de modo que NO y NO_2 se cancelen). (b) ¿Por qué consideramos a NO_2 un catalizador y no un intermediario en esta reacción? (c) ¿Es éste un ejemplo de un catalizador homogéneo o uno heterogéneo?

14.74 El NO cataliza la descomposición de N_2O , posiblemente mediante el siguiente mecanismo:



(a) ¿Cuál es la ecuación química para la reacción general? Muestre la manera en que las dos etapas se pueden sumar para dar la ecuación general. (b) ¿Por qué se considera a NO un catalizador y no un intermediario? (c) Si los experimentos muestran que durante la descomposición del N_2O , el NO_2 no se acumula en cantidades posibles de medir, ¿esto descarta el mecanismo propuesto? Si considera que no, sugiera qué podría estar sucediendo.

14.75 Muchos catalizadores metálicos, particularmente los metales preciosos, por lo general se depositan como películas delgadas sobre una sustancia con gran área de superficie por unidad de masa, tal como la alúmina (Al_2O_3) o la sílice (SiO_2). (a) ¿Por qué es ésta una manera eficaz de utilizar el material catalizador? (b) ¿Cómo afecta el área de la superficie la velocidad de la reacción?

14.76 (a) Si fuera a construir un sistema para verificar la eficacia del convertidor catalítico en los automóviles, ¿qué sustancias buscaría en el escape del vehículo? (b) Los convertidores catalíticos de automóvil deben trabajar a temperaturas altas, cuando los gases de escape calientes fluyen a través de ellos. ¿De qué manera esto podría ser una ventaja? ¿De qué manera esto podría ser una desventaja? (c) ¿Por qué es importante la rapidez del flujo de los gases del escape sobre un convertidor catalítico?

14.77 Cuando D_2 reacciona con etileno (C_2H_4) en la presencia de un catalizador finamente dividido, se forma etano con dos deuterios, $\text{CH}_3\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ (el deuterio, D , es un isótopo del hidrógeno de masa 2). Se forma muy poco etano con dos deuterios enlazados a un solo carbono (por ejemplo, CH_3-CHD_2). Utilice la secuencia de etapas involucradas en la reacción para explicar por qué sucede lo anterior.

14.78 Los catalizadores heterogéneos que realizan reacciones de hidrogenación, como se ilustra en la figura 14.21, son susceptibles al envenenamiento, el cual cancela su habilidad catalítica. Por lo general los compuestos de azufre son venenos. Sugiera un mecanismo mediante el cual dichos compuestos pudieran actuar como venenos.

14.79 (a) Explique la importancia de las enzimas en los sistemas biológicos. (b) ¿Qué transformaciones químicas se catalizan por (i) la enzima catalasa, (ii) la enzima nitrogenasa?

14.80 Existen literalmente miles de enzimas funcionando en los sistemas vivos complejos como el ser humano. ¿Qué propiedades de las enzimas dan origen a su capacidad de distinguir entre un sustrato y otro?

[14.81] La energía de activación de una reacción no catalizada es de 95 kJ/mol. La adición de un catalizador disminuye la energía de activación a 55 kJ/mol. Asuma que el factor de colisión permanece igual, ¿mediante qué factor el catalizador aumentará la velocidad de la reacción a (a) 25 °C, (b) 125 °C?

[14.82] Suponga que una importante reacción biológica es muy lenta a la temperatura fisiológica (37 °C) en la ausencia de un catalizador. Asumiendo que el factor de colisión permanece igual, ¿en qué medida debe disminuir una enzima la energía de activación de la reacción para lograr que la velocidad de reacción aumente 1×10^5 veces?

EJERCICIOS ADICIONALES

14.83 Explique por qué las leyes de velocidad por lo general no se pueden escribir a partir de ecuaciones balanceadas. ¿Bajo qué circunstancias es posible relacionar la ley de velocidad directamente con la ecuación balanceada en una reacción?

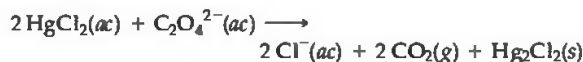
14.84 El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un contaminante común y problemático en las aguas residuales industriales. Una manera de eliminar el H_2S es tratar el agua con cloro, en cuyo caso ocurre la siguiente reacción:



La velocidad de esta reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo. La constante de velocidad para la desaparición del H_2S a 28 °C es de $3.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si en un tiempo dado la concentración de H_2S es de $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ y la del Cl_2 es de 0.025 M, ¿cuál es la velocidad de formación del Cl^- ?

14.85 La reacción $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ es de segundo orden con respecto al NO y de primer orden con respecto al O_2 . Cuando $[\text{NO}] = 0.040 \text{ M}$ y $[\text{O}_2] = 0.035 \text{ M}$, la velocidad de desaparición observada del NO es de $9.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}$. (a) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del O_2 en ese instante? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (c) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (d) ¿Qué sucedería con la velocidad si la concentración de NO se incrementara por un factor de 1.8?

14.86 Considere la siguiente reacción entre el cloruro de mercurio(II) y el ion oxalato:



Se determinó la velocidad inicial de esta reacción para varias concentraciones de HgCl_2 y de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, y los siguientes

datos de velocidad se obtuvieron para la velocidad de desaparición del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

Experimento	$[\text{HgCl}_2] \text{ (M)}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ (M)}$	Velocidad (M/s)
1	0.164	0.15	3.2×10^{-5}
2	0.164	0.45	2.9×10^{-4}
3	0.082	0.45	1.4×10^{-4}
4	0.246	0.15	4.8×10^{-5}

(a) ¿Cuál es la ley de velocidad para esta reacción? (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? (c) ¿Cuál es la velocidad de la reacción cuando la concentración de HgCl_2 es de 0.100 M y la del $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ es de 0.25 M , si la temperatura es la misma que la utilizada para obtener los datos anteriores?

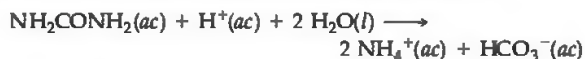
- 14.87** La reacción $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ tiene una constante de velocidad de $k = 0.63 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De acuerdo con las unidades para k , ¿es una reacción de primer o de segundo orden con respecto al NO_2 ? Si la concentración inicial del NO_2 es de 0.100 M , ¿cómo determinaría cuánto tiempo tomará para que la concentración disminuya a 0.025 M ?

- 14.88** Considere dos reacciones. La reacción (1) tiene una vida media constante, mientras que la reacción (2) tiene una vida media que aumenta a medida que la reacción procede. ¿Qué puede concluir respecto a las leyes de velocidad de estas reacciones a partir de las observaciones?

- 14.89** (a) La reacción $\text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$, es de primer orden. Cerca de la temperatura ambiente, la constante de velocidad es igual a $7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcule la vida media a esta temperatura. (b) A 415°C , el $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ se descompone en la fase gaseosa, $(\text{CH}_3)_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{CH}_4(g) + \text{CO}(g)$. Si la reacción es de primer orden con una vida media de 56.3 min a esta temperatura, calcule la constante de velocidad en s^{-1} .

- 14.90** El americio-241 se utiliza para los detectores de humo. Tiene una constante de velocidad de decaimiento radiactivo de $k = 1.6 \times 10^{-3} \text{ yr}^{-1}$ (año^{-1}). Por el contrario, el yodo-125, que se utiliza para evaluar el funcionamiento de la tiroides, tiene una constante de velocidad de decaimiento radiactivo de $k = 0.011 \text{ day}^{-1}$ (día^{-1}). (a) ¿Cuáles son las vidas medias de estos dos isótopos? (b) ¿Cuál de ellos decae a una velocidad más rápida? (c) ¿Cuánto quedará de una muestra de 1.00 mg de cualquiera de los isótopos después de tres vidas medias?

- 14.91** La urea (NH_2CONH_2) es el producto final del metabolismo de proteínas de los animales. La descomposición de la urea en HCl a 0.1 M ocurre de acuerdo con la reacción



La reacción es de primer orden respecto a la urea y de primer orden general. Cuando la $[\text{NH}_2\text{CONH}_2] = 0.200 \text{ M}$, la velocidad a 61.05°C es de $8.56 \times 10^{-5} \text{ M/s}$. (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k ? (b) ¿Cuál es la concentración de la urea en esta disolución después de $4.00 \times 10^3 \text{ s}$ si la concentración inicial es de 0.500 M ? (c) ¿Cuál es la vida media para esta reacción a 61.05°C ?

- 14.92** Se sigue la velocidad de una reacción de primer orden mediante espectroscopia, vigilando la absorción de un reactivo colorido. La reacción ocurre en una celda muestra de 1.00 cm , y la única especie colorida en la reacción tiene una constante de absorptividad de $5.60 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$. (a) Calcule la concentración inicial del reactivo colorido si la absorbancia es de 0.605 al principio de la reacción. (b) La absorbancia disminuye a 0.250 en 30.0 min . Calcule la constante de velocidad en unidades de s^{-1} . (c) Calcule la vida media

de la reacción. (d) ¿Cuánto tiempo tarda en disminuir la absorbancia a 0.100 ?

- 14.93** El ciclopentadieno (C_5H_6) reacciona consigo mismo para formar dicitopentadieno ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$). Se vigila una disolución de C_5H_6 0.0400 M como una función del tiempo a medida que ocurría el avance de la reacción $2\text{C}_5\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (s)	$[\text{C}_5\text{H}_6] \text{ (M)}$
0.0	0.0400
50.0	0.0300
100.0	0.0240
150.0	0.0200
200.0	0.0174

Grafique $[\text{C}_5\text{H}_6]$ en función del tiempo, $\ln[\text{C}_5\text{H}_6]$ en función del tiempo y $1/[\text{C}_5\text{H}_6]$ en función del tiempo. ¿Cuál es el orden de la reacción?, ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?

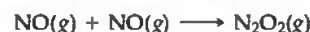
- 14.94** (a) Dos reacciones tienen valores idénticos para E_a . ¿Asegura esto que tendrán la misma constante de velocidad si se llevan a cabo a la misma temperatura? Explique su respuesta. (b) Dos reacciones similares tienen la misma constante de velocidad a 25°C , pero a 35°C una de las reacciones tiene una constante de velocidad más grande que la otra. Explique dichas observaciones.

- 14.95** La constante de velocidad de primer orden para la reacción de un compuesto orgánico en particular con agua varía con la temperatura de la siguiente manera:

Temperatura (K)	Velocidad constante (s^{-1})
300	3.2×10^{-11}
320	1.0×10^{-9}
340	3.0×10^{-8}
355	2.4×10^{-7}

A partir de estos datos, calcule la energía de activación en unidades de kJ/mol .

- 14.96** Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción del NO con H_2 para formar N_2O y H_2O :



(a) Muestre que las reacciones elementales del mecanismo propuesto se adicionan para proporcionar una ecuación balanceada para la reacción. (b) Escriba la ley de velocidad para cada reacción elemental en el mecanismo. (c) Identifique cualquier intermediario en el mecanismo. (d) La ley de velocidad que se observa es velocidad = $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. Si el mecanismo propuesto es correcto, ¿qué podemos concluir respecto a las velocidades relativas a la primera y a la segunda reacción?

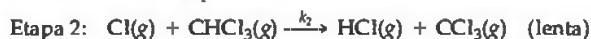
- 14.97** El ozono en la atmósfera superior se puede destruir mediante el siguiente mecanismo de dos etapas:



(a) ¿Cuál es la ecuación general de este proceso? (b) ¿Cuál es el catalizador en la reacción?, ¿cómo lo sabe? (c) ¿Cuál es el intermediario de la reacción?, ¿cómo lo distingue del catalizador?

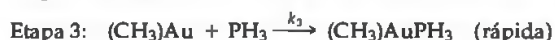
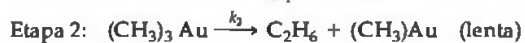
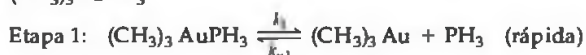
14.98 Consultando la figura 14.20 como su base, dibuje el perfil de energía para la descomposición no catalizada del peróxido de hidrógeno por el ion bromuro. (a) Indique la curva con las energías de activación para las reacciones [14.30] y [14.31]. (b) Observe en la figura 14.19(b) que cuando se agrega Br^- (ac) de manera inicial, se acumula alguna cantidad de Br_2 durante la reacción. ¿Qué nos indica esto respecto a las velocidades relativas de las reacciones [14.30] y [14.31]?

[14.99] Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción en fase gaseosa del cloroformo (CHCl_3) y cloro:



(a) ¿Cuál es la reacción general? (b) ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? (c) ¿Cuál es la molecularidad de las reacciones elementales? (d) ¿Cuál es la etapa determinante de la velocidad? (e) ¿Cuál es la ley de velocidad predicha por este mecanismo? (*Sugerencia:* el orden de reacción general no es un entero).

[14.100] En una disolución en hidrocarburo, el compuesto de oro $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$ se descompone en etano (C_2H_6) y en un compuesto de oro diferente, $(\text{CH}_3)\text{AuPH}_3$. Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la descomposición del $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$:



(a) ¿Cuál es la reacción general? (b) ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? (c) ¿Cuál es la molecularidad de

cada una de las etapas elementales? (d) ¿Cuál es la etapa determinante de la velocidad? (e) ¿Cuál es la ley de velocidad predicha para este mecanismo? (f) ¿Cuál sería el efecto sobre la velocidad de la reacción si se agrega PH_3 a la disolución de $(\text{CH}_3)_3\text{AuPH}_3$?

14.101 Una de las muchas enzimas notables en el cuerpo humano es la anhidrasa carbónica, la cual cataliza la interconversión de ácido carbónico con dióxido de carbono y agua. Si no fuera por esta enzima, el cuerpo no podría eliminar con la rapidez suficiente el CO_2 acumulado en el metabolismo celular. La enzima cataliza la deshidratación (liberación en el aire) de hasta 10^7 moléculas de CO_2 por segundo. ¿Qué componentes de esta descripción corresponden con los términos *enzima*, *sustrato* y *número de recambio*.

14.102 Con frecuencia las enzimas siguen el siguiente mecanismo de dos etapas:



Donde E = enzima, S = sustrato y P = producto. Si una enzima sigue este mecanismo, ¿qué ley de velocidad se espera para la reacción?

14.103 La enzima *invertasa* cataliza la conversión de la sacarosa, un disacárido, en azúcar invertido, una mezcla de glucosa y fructosa. Cuando la concentración de invertasa es de $4.2 \times 10^{-7} \text{ M}$ y la concentración de sacarosa es de 0.0077 M , se forma azúcar invertido a una velocidad de $1.5 \times 10^{-4} \text{ M/s}$. Cuando se duplica la concentración de sacarosa, la velocidad de formación de azúcar invertido también se duplica. (a) Asuma que el modelo enzima-sustrato funciona, ¿es grande o pequeña la fracción de la enzima que se encuentra en forma de complejo? Explique su respuesta. (b) La adición de inositol, otro azúcar, disminuye la velocidad de formación de azúcar invertido. Sugiera un mecanismo para que esto ocurra.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

14.104 El pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) se descompone en cloroformo como un disolvente para formar NO_2 y O_2 . La descomposición es de primer orden con una constante de velocidad a 45°C de $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcule la presión parcial del O_2 producido a partir de 1.00 L de disolución de N_2O_5 0.600 M a 45°C en un periodo de 20.0 h si el gas se recolecta en un contenedor de 10.0 L (asuma que los productos no se disuelven en el cloroformo).

[14.105] La reacción entre el yoduro de etilo y el ion hidróxido en una disolución de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{alc}) + \text{OH}^-(\text{alc}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{I}^-(\text{alc})$, tiene una energía de activación de 86.8 kJ/mol y un factor de frecuencia de $2.10 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (a) Prediga la constante de velocidad para la reacción a 35°C . (b) Una disolución de KOH en etanol se prepara disolviendo 0.335 g de KOH en etanol para formar 250.0 mL de disolución. De manera similar, 1.453 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ se disuelven en etanol para formar 250.0 mL de disolución. Se mezclan volúmenes iguales de las dos disoluciones. Asumiendo que la reacción es de primer orden para cada reactivo, ¿cuál es la velocidad inicial a 35°C ? (c) ¿Cuál reactivo es limitante en la reacción?, asumiendo que la reacción se completa.

14.106 El metal zinc se disuelve en ácido clorhídrico de acuerdo con la reacción



Suponga que se le pide estudiar la cinética de esta reacción mediante el monitoreo de la velocidad de producción de $\text{H}_2(\text{g})$. (a) Mediante la utilización de un matraz de reacción, un manómetro y cualquier otro equipo común de laboratorio, diseñe un aparato experimental que le permita monitorear la presión parcial del $\text{H}_2(\text{g})$ producido como una función del tiempo. (b) Explique cómo utilizaría el aparato para determinar la ley de velocidad de la reacción. (c) Explique cómo utilizaría el aparato para determinar el orden de la reacción con respecto a $[\text{H}^+]$. (d) ¿De qué manera podría utilizar el aparato para determinar la energía de activación de la reacción? (e) Explique cómo utilizaría el aparato para determinar los efectos de modificar la forma de $\text{Zn}(\text{s})$ de tiras de metal a gránulos.

14.107 La reacción en fase gaseosa del NO con F_2 para formar NOF y F tiene una energía de activación de $E_a = 6.3 \text{ kJ/mol}$ y un

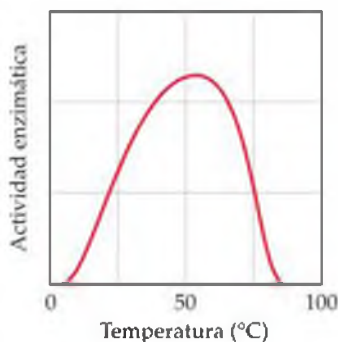
factor de frecuencia de $A = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se cree que la reacción es bimolecular



(a) Calcule la constante de velocidad a 100°C . (b) Represente las estructuras de Lewis para las moléculas de NO y NOF, dado que la fórmula química del NOF es engañosa debido a que el átomo de nitrógeno es en realidad el átomo central en la molécula. (c) Prediga la estructura para la molécula de NOF. (d) Dibuje un posible estado de transición para la formación de NOF, utilizando líneas punteadas para indicar los enlaces débiles que se comienzan a formar. (e) Sugiera una razón para la energía de activación baja de la reacción.

14.108 En el ejercicio 14.70 aparece el mecanismo para la oxidación de HBr por O_2 para formar $2 \text{H}_2\text{O}$ y Br_2 . (a) Calcule el cambio de entalpía estándar general para el proceso de la reacción. (b) El HBr no reacciona con O_2 a una velocidad medible a temperatura ambiente y bajo condiciones ordinarias. ¿Qué puede inferir respecto a lo anterior acerca de la magnitud de la energía de activación para la etapa determinante de la velocidad? (c) Represente una estructura de Lewis factible para el intermediario HOOBr . ¿A qué compuesto común de hidrógeno y oxígeno se parece?

14.109 Las enzimas, los catalizadores en los sistemas biológicos, son materiales proteínicos biológicos de gran peso molecular. El sitio activo de la enzima está formado mediante tres arreglos tridimensionales de la proteína en disolución. Al calentarse en la disolución, las proteínas experimentan desnaturalización, un proceso en el cual la estructura tridimensional de la proteína se deshace, o al menos parte de ella. La gráfica que aparece a continuación muestra la variación con la temperatura de la actividad de una enzima típica. La actividad se incrementa con la temperatura hasta un punto por arriba de la región habitual de funcionamiento de la enzima, y luego disminuye rápidamente al seguir aumentando la temperatura. ¿Qué función desempeña la desnaturalización en la determinación de la forma de la curva?, ¿de qué manera su explicación se ajusta con el modelo de llave y cerradura de la acción enzimática?



[14.110] Los metales suelen formar varios cationes con cargas diferentes. Por ejemplo, el cerio forma iones Ce^{3+} y Ce^{4+} , el talio forma iones Tl^+ y Tl^{3+} . Los iones cerio y talio reaccionan de la siguiente manera:

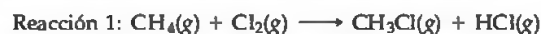


Esta reacción es muy lenta y se cree que ocurre en una sola etapa elemental. La reacción se cataliza mediante la adición de $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$, de acuerdo con el siguiente mecanismo:

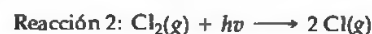


(a) Escriba la ley de velocidad para la reacción no catalizada. (b) ¿Qué es lo inusual respecto a la reacción no catalizada?, ¿por qué sería una reacción lenta? (c) La velocidad de la reacción catalizada es de primer orden con respecto a $[\text{Ce}^{4+}]$ y de primer orden con respecto a $[\text{Mn}^{2+}]$. De acuerdo con esta ley de velocidad, ¿cuál de las etapas del mecanismo catalizado es determinante de la velocidad? (d) Utilice los estados de oxidación disponibles del Mn para analizar su idoneidad especial para catalizar esta reacción.

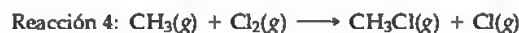
[14.111] La velocidad de muchas reacciones atmosféricas se acelera debido a la absorción de luz de uno de los reactivos. Por ejemplo, considere la reacción entre el metano y el cloro para producir cloruro de metilo y cloruro de hidrógeno:



Esta reacción es muy lenta en ausencia de luz. Sin embargo, el $\text{Cl}_2(\text{g})$ puede absorber luz para formar átomos de Cl:



Una vez que se generan los átomos de Cl, pueden catalizar la reacción de CH_4 con Cl_2 , de acuerdo con el siguiente mecanismo propuesto:



En la tabla siguiente aparecen los cambios de entalpía y las energías de activación para estas dos reacciones:

Reacción	$\Delta H_{\text{ran}}^\circ$ (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
3	+4	17
4	-109	4

(a) Mediante el uso de la entalpía de enlace para el Cl_2 (Tabla 8.4), determine la longitud de onda más grande de luz que tenga la energía suficiente para provocar que ocurra la reacción 2. ¿En cuál región del espectro electromagnético se encuentra esta luz? (b) Mediante el uso de los datos tabulados aquí, dibuje un perfil de energía cuantitativo para la reacción catalizada representada por las reacciones 3 y 4. (c) Mediante el uso de entalpías de enlace, estime en dónde se deben colocar los reactivos $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ dentro de su diagrama del inciso (b). Utilice este resultado para estimar el valor de E_a para la reacción $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$. (d) Las especies $\text{Cl}(\text{g})$ y $\text{CH}_3(\text{g})$ en las reacciones 3 y 4 son radicales, es decir, átomos o moléculas con electrones no apareados. Represente la estructura de Lewis de CH_3 , y compruebe que sea un radical libre. (e) La secuencia de las reacciones 3 y 4 comprenden un mecanismo de cadena de radicales libres. ¿Por qué cree que se le llama "reacción en cadena"? proponga una reacción que termine con la reacción en cadena.

CAPÍTULO

15

EQUILIBRIO QUÍMICO



TRÁFICO ENTRANDO Y SALIENDO de San Francisco sobre el puente Golden Gate durante las primeras horas de la mañana.

15.1 El concepto de equilibrio

Comenzaremos con el análisis del concepto de equilibrio.

15.2 La constante de equilibrio

Después definiremos la *constante de equilibrio* y aprenderemos a escribir *expresiones de la constante de equilibrio* correspondientes a reacciones homogéneas.

15.3 Interpretar y trabajar con las constantes de equilibrio

También aprenderemos a interpretar la magnitud de una constante de equilibrio y a determinar la forma en que su valor se afecta cuando la ecuación química se invierte o se modifica de alguna otra manera.

15.4 Equilibrios heterogéneos

Luego aprenderemos a escribir expresiones de la constante de equilibrio correspondientes a reacciones heterogéneas.

15.5 Cálculo de las constantes de equilibrio

Veremos que es posible calcular el valor de una constante de equilibrio a partir de las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos.

15.6 Aplicaciones de las constantes de equilibrio

También veremos que podemos utilizar las constantes para predecir las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos, y para determinar el sentido en el que debe avanzar una mezcla de reacción para alcanzar al equilibrio.

15.7 Principio de Le Châtelier

Concluiremos el capítulo con una explicación sobre el *principio de Le Châtelier*, el cual predice cómo reacciona un sistema en equilibrio a los cambios de concentración, volumen, presión y temperatura.

ESTAR EN EQUILIBRIO SIGNIFICA ESTAR EN UN ESTADO DE BALANCE. El juego de la cuerda en el que se jala de ambos lados con igual fuerza hasta que la cuerda no se mueve es un ejemplo de equilibrio *estático*, uno en el que un objeto está en reposo.

El equilibrio también puede ser *dinámico*,

como ilustra la fotografía que inicia este capítulo, la cual muestra automóviles que viajan en ambas direcciones sobre un puente que sirve como ruta de entrada a una ciudad. Si la velocidad a la que los automóviles abandonan la ciudad es igual a la velocidad con la que entran, los dos procesos opuestos están en balance, y el número neto de automóviles en la ciudad es constante.

Ya hemos visto diversos ejemplos de equilibrio dinámico. Por ejemplo, el vapor sobre un líquido se encuentra en equilibrio con la fase líquida. [∞ \(Sección 11.5\)](#) La velocidad a la que las moléculas escapan del líquido hacia la fase gaseosa es igual a la velocidad con la que las moléculas de la fase gaseosa chocan con la superficie y se vuelven parte del líquido. Asimismo, en una disolución saturada de cloruro de sodio, el cloruro de sodio sólido se encuentra en equilibrio con los iones dispersos en el agua. [∞ \(Sección 13.2\)](#) La velocidad a la que los iones salen de la superficie sólida es igual a la velocidad con la que otros iones se eliminan del líquido para formar parte del sólido. Estos ejemplos involucran un par de procesos opuestos. En el equilibrio estos procesos opuestos ocurren a la misma velocidad.

Sin embargo, en este capítulo consideraremos otro tipo de equilibrio dinámico, uno que involucra reacciones químicas. El **equilibrio químico se presenta cuando reacciones opuestas ocurren con velocidades iguales**: la velocidad a la que se forman los productos a partir de los reactivos es igual a la velocidad a la que se forman los reactivos a partir de los productos. Como resultado, las concentraciones dejan de cambiar, lo que hace que parezca que la reacción se detuvo. La rapidez a la que una reacción alcanza el equilibrio es cuestión de cinética.

Los equilibrios químicos tienen que ver en muchos fenómenos naturales, y desempeñan funciones importantes en muchos procesos industriales. En éste y en los dos siguientes capítulos analizaremos con cierto detalle el equilibrio químico. Aquí aprenderemos a expresar la posición de equilibrio de una reacción en términos cuantitativos. También estudiaremos los factores que determinan las concentraciones relativas de los reactivos y productos en las mezclas equilibradas.

15.1 EL CONCEPTO DE EQUILIBRIO

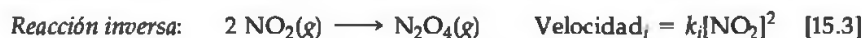
Analicemos una reacción sencilla para ver cómo alcanza un *estado de equilibrio*; una mezcla de reactivos y productos cuyas concentraciones ya no cambian con el tiempo. Comenzamos con N_2O_4 , una sustancia incolora que se disocia para formar NO_2 , la cual es de color café. La figura 15.1 ► presenta una muestra de N_2O_4 congelado dentro de un tubo sellado que reposa en un vaso de precipitados. Como la reacción química ocurre en un sistema cerrado, al final la reacción alcanzará el equilibrio.

El N_2O_4 sólido se evapora conforme se calienta por arriba de su punto de ebullición (21.2 °C), y el gas se vuelve cada vez más oscuro conforme el N_2O_4 gaseoso incoloro se disocia en NO_2 gaseoso de color café (Figura 15.1). Al final, aun cuando todavía exista N_2O_4 en el tubo, el color deja de tornarse oscuro debido a que el sistema alcanza el equilibrio. Obtenemos una *mezcla de equilibrio* de N_2O_4 y NO_2 en la que las concentraciones de los gases ya no cambian conforme pasa el tiempo.

Se forma una mezcla de equilibrio debido a que la reacción es *reversible*. El N_2O_4 puede reaccionar para formar NO_2 , y el NO_2 puede reaccionar para formar N_2O_4 . Esta situación se representa escribiendo la ecuación para la reacción con dos medias flechas que apunten en ambas direcciones: $\rightleftharpoons$ (Sección 4.1)



Podemos analizar este equilibrio utilizando lo que sabemos sobre cinética. Llamemos reacción directa a la descomposición del N_2O_4 para formar NO_2 , y reacción inversa a la reacción de NO_2 para volver a formar N_2O_4 . En este caso, tanto la reacción directa como la reacción inversa son reacciones elementales. Como vimos en la sección 14.6, las leyes de velocidad de las reacciones elementales pueden escribirse a partir de sus ecuaciones químicas:



donde k_d y k_i son las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, respectivamente. En el equilibrio, la velocidad a la que se forman los productos a partir de los reactivos es igual a la velocidad a la que se forman los reactivos a partir de los productos:

$$\underset{\text{Reacción directa}}{k_d[\text{N}_2\text{O}_4]} = \underset{\text{Reacción inversa}}{k_i[\text{NO}_2]^2} \quad [15.4]$$

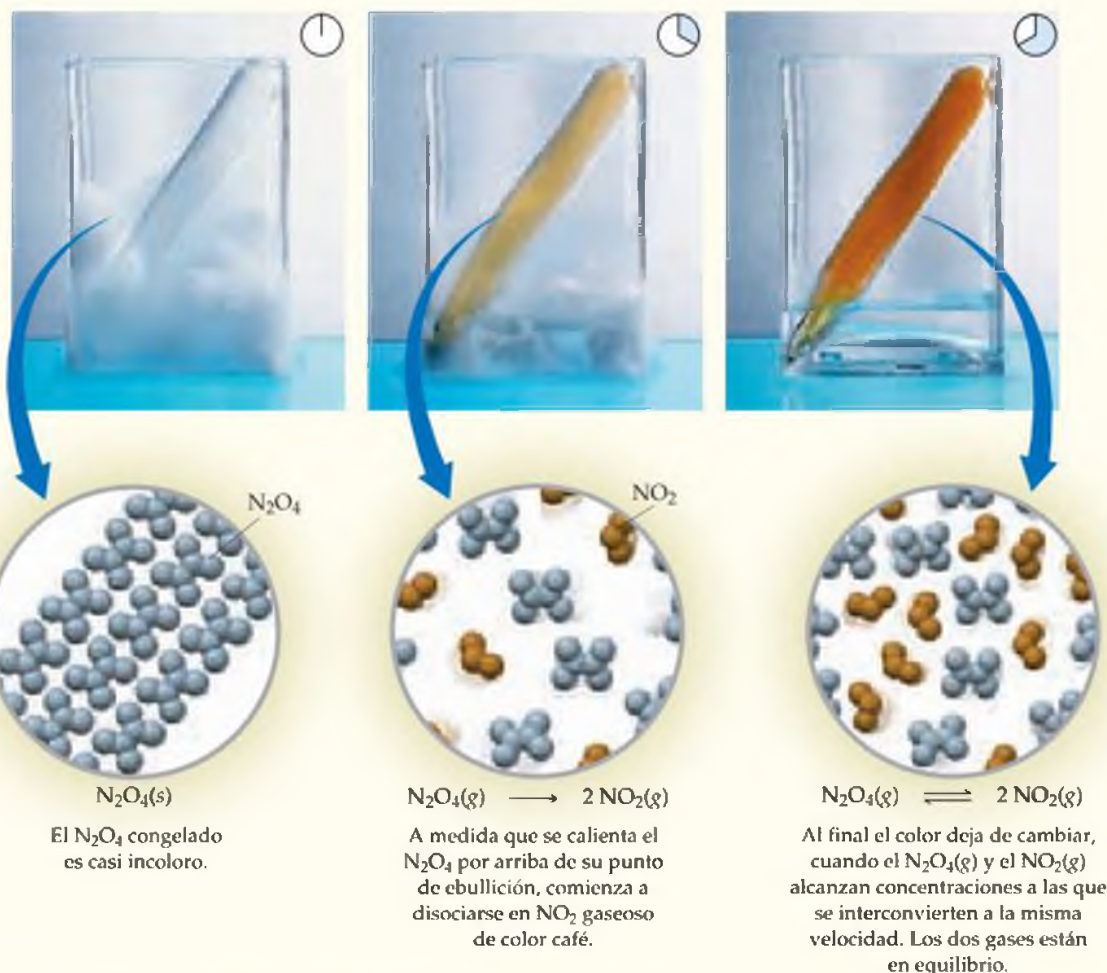
Si acomodamos de nuevo esta ecuación, obtenemos

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{k_d}{k_i} = \text{una constante} \quad [15.5]$$

Como muestra la ecuación 15.5, el cociente de dos constantes, como k_d y k_i , es por sí mismo una constante. Así, en el equilibrio, la relación de los términos de concentración que involucran al N_2O_4 y al NO_2 es igual a una constante (en la sección 15.2 consideraremos esta constante, llamada *constante de equilibrio*). No hay diferencia alguna si comenzamos con N_2O_4 o con NO_2 , o incluso con alguna mezcla de ambos. En el equilibrio, la relación es igual a un valor específico. Así, en el equilibrio existe una restricción importante con respecto a las proporciones de N_2O_4 y NO_2 .

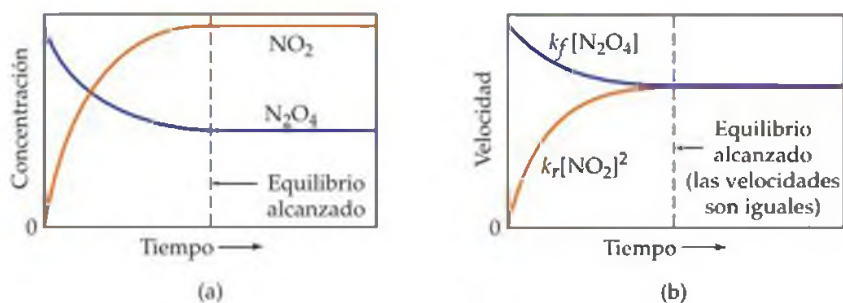
CÓMO SE ESTABLECE EL EQUILIBRIO

A la condición en la que las concentraciones de todos los reactivos y productos de un sistema cerrado dejan de cambiar con el tiempo se le conoce como equilibrio químico.



▲ **Figura 15.1** El equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

Una vez que el equilibrio se establece, las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 ya no cambian, como se aprecia en la figura 15.2(a) ▼. Sin embargo, si la composición de la mezcla de equilibrio permanece constante con el tiempo, no quiere decir que el N_2O_4 y el NO_2 dejen de reaccionar. Por el contrario, el equilibrio es dinámico; algo del N_2O_4 continúa convirtiéndose en NO_2 , y algo del NO_2 continúa convirtiéndose en N_2O_4 . No obstante, en el equilibrio, los dos procesos ocurren a la misma velocidad, como muestra la figura 15.2(b).



◀ **Figura 15.2** Cómo se alcanza el equilibrio químico para $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

(a) La concentración del N_2O_4 disminuye mientras la concentración del NO_2 aumenta durante el curso de la reacción. El equilibrio se alcanza cuando las concentraciones ya no cambian con el tiempo. (b) La velocidad de desaparición del N_2O_4 disminuye con el tiempo conforme disminuye la concentración del N_2O_4 . Al mismo tiempo, la velocidad de formación del NO_2 también disminuye con el tiempo. El equilibrio se establece cuando estas dos velocidades son iguales.

Este ejemplo nos muestra varios conceptos importantes del equilibrio:

- En el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos ya no cambian con el tiempo.
- Para que se establezca el equilibrio, ni los reactivos ni los productos pueden salir del sistema.
- En el equilibrio, una relación específica de los términos de concentración es igual a una constante.

En la siguiente sección analizaremos el último de estos hechos.



PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Qué cantidades son iguales en un equilibrio dinámico? (b) Si la constante de velocidad de la reacción directa en la ecuación 15.1 es mayor que la constante de velocidad de la reacción inversa, ¿la constante de la ecuación 15.5 será mayor o menor que 1?

15.2 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Las reacciones opuestas dan lugar a un equilibrio de forma natural, sin importar qué tan complicada pueda ser la reacción e independientemente de la naturaleza de los procesos cinéticos de las reacciones directa e inversa. Considere la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno:



Esta reacción es la base del **proceso Haber**, el cual, en presencia de un catalizador, combina N_2 y H_2 a una presión de varios cientos de atmósferas y a una temperatura de varios cientos de grados Celsius. Bajo estas condiciones, los dos gases reaccionan para formar amoníaco, pero en un sistema cerrado la reacción no consume por completo el N_2 y el H_2 . En cambio, en algún punto la reacción parece detenerse, con los tres componentes de la mezcla de reacción presentes al mismo tiempo.

La figura 15.3(a) muestra la forma en que las concentraciones de N_2 , H_2 y NH_3 cambian con el tiempo. Observe que se obtiene una mezcla de equilibrio independientemente de si se inicia con N_2 y H_2 o con NH_3 . La condición de equilibrio puede alcanzarse en cualquier sentido.

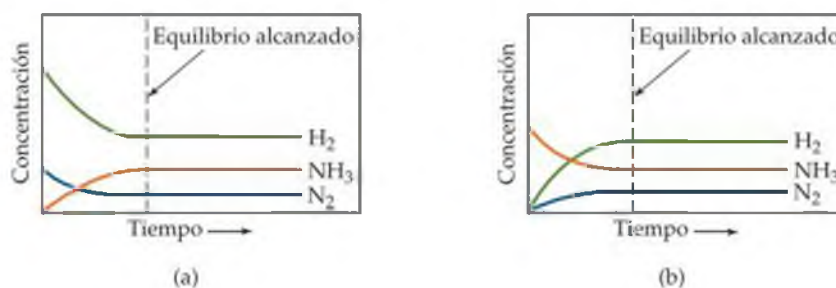


PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo sabemos cuando el equilibrio ha sido alcanzado en una reacción química?

Anteriormente vimos que cuando la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ alcanza el equilibrio, una relación basada en las concentraciones de equilibrio de N_2O_4 y NO_2 tiene un valor constante (Ecuación 15.5). Una relación similar rige las concentraciones de N_2 , H_2 y NH_3 en el equilibrio. Si cambiáramos de forma sistemática las cantidades relativas de los tres gases en la mezcla inicial y después analizáramos cada mezcla de equilibrio, podríamos determinar la relación entre las concentraciones de equilibrio.

► **Figura 15.3 Cambios de concentración al aproximarse al equilibrio.** (a) El equilibrio de la reacción $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ se aproxima cuando se inicia con H_2 y N_2 presentes en una relación 3:1, sin NH_3 presente. (b) El equilibrio de la misma reacción se aproxima cuando se inicia sólo con NH_3 en el recipiente de reacción.



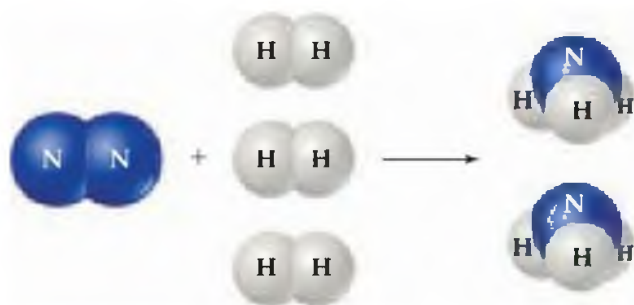
La química en acción

EL PROCESO HABER

En la sección 14.7 presentamos un recuadro de “La química y la vida” donde se analizó la *fijación del nitrógeno*, los procesos que convierten al N_2 gaseoso en amoníaco, el cual después puede incorporarse a los organismos vivos. Aprendimos que la enzima nitrogenasa es la encargada de generar la mayor parte del nitrógeno fijado esencial para el crecimiento de las plantas. Sin embargo, la cantidad de alimento necesario para nutrir la siempre creciente población humana, excede por mucho al que proporcionan las plantas fijadoras de nitrógeno, por lo que la agricultura requiere cantidades considerables de fertilizantes basados en amoníaco que pueden aplicarse directamente a las tierras de cultivo. Así, de todas las reacciones químicas que los seres humanos han aprendido a realizar y controlar para beneficio propio, la síntesis de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno atmosféricos es una de las más importantes.

En 1912 el químico alemán Fritz Haber (1868-1934) desarrolló un proceso para sintetizar amoníaco directamente del nitrógeno e hidrógeno (Figura 15.4 ▼). En ocasiones al proceso también se le llama *proceso Haber-Bosch* en honor a Karl Bosch, el ingeniero que desarrolló el equipo para la producción industrial de amoníaco. La ingeniería necesaria para implementar el proceso Haber requiere el manejo de temperaturas y presiones difíciles de alcanzar en ese tiempo (aproximadamente $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 200 atm).

El proceso Haber proporciona un ejemplo históricamente interesante del impacto complejo de la química en nuestra vida. Al comienzo de la Primera Guerra Mundial, en 1914, Alemania dependía de los depósitos de nitrato en Chile para abastecerse de los compuestos de nitrógeno que necesitaba para la fabricación de explosivos. Durante la guerra el bloqueo naval aliado de Sudamérica



▲ **Figura 15.4 El proceso Haber.** Utilizado para convertir $N_2(g)$ y $H_2(g)$ en $NH_3(g)$, este proceso, aunque exotérmico, requiere romper el enlace triple muy fuerte del N_2 .



▲ **Figura 15.5 Amoníaco líquido utilizado como fertilizante.** El amoníaco, producido mediante el proceso Haber, puede adicionarse directamente al suelo como un fertilizante. El uso agrícola es la aplicación individual más grande del NH_3 que se produce industrialmente.

cortó este suministro. Sin embargo, fijando el nitrógeno del aire, Alemania pudo continuar con su producción de explosivos. Los expertos han estimado que la Primera Guerra Mundial habría terminado antes de 1918, si no hubiera sido por el proceso Haber.

A partir de su desafortunado inicio como un factor importante en los asuntos bélicos internacionales, el proceso Haber se ha convertido en la principal fuente mundial de nitrógeno fijado. El mismo proceso que prolongó la Primera Guerra Mundial ha hecho posible la fabricación de fertilizantes que han aumentado las producciones de las cosechas, lo que ha salvado a millones de personas de la inanición. En Estados Unidos se producen al año cerca de 40 mil millones de libras de amoníaco, principalmente mediante el proceso Haber. El amoníaco puede aplicarse directamente al suelo como fertilizante (Figura 15.5 ▲). También puede convertirse en sales de amonio; por ejemplo, sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$ e hidrogenofosfato de amonio (o fosfato ácido de amonio), $(NH_4)_2HPO_4$, los cuales, a su vez, se utilizan como fertilizantes.

Haber fue un patriota alemán quien apoyó con entusiasmo el esfuerzo bélico de esta nación. Sirvió como jefe del Servicio de Guerra Química en Alemania durante la Primera Guerra Mundial y desarrolló el uso del cloro como arma tóxica gaseosa. Como consecuencia, la decisión de otorgarle el premio Nobel de química en 1918 fue objeto de gran crítica y controversia. Sin embargo, la ironía final se presentó en 1933, cuando Haber fue expulsado de Alemania debido a que era judío.

Ejercicios relacionados: 15.38 y 15.64.

Durante el siglo XIX los químicos realizaron estudios de este tipo en otros sistemas químicos, antes del trabajo de Haber. En 1864, Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) postularon su **ley de acción de masas**, la cual expresa, para cualquier reacción, la relación entre las concentraciones de los reactivos y productos presentes en el equilibrio. Suponga que tenemos la siguiente ecuación de equilibrio general:



donde A , B , D y E son las especies químicas involucradas y a , b , d y e sus coeficientes en la ecuación química balanceada. De acuerdo con la ley de acción de masas, la condición de equilibrio se expresa como

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{productos} \\ \leftarrow \text{reactivos} \end{array} \quad [15.8]$$

A esta relación la llamamos **expresión de la constante de equilibrio** (o simplemente la expresión de equilibrio) de la reacción. La constante K_c , la cual conocemos como **constante de equilibrio**, es el valor numérico que obtenemos cuando sustituimos las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio. El subíndice c en la K indica que se utilizan concentraciones expresadas en molaridad para evaluar la constante.

En general, el numerador de la expresión de la constante de equilibrio es el producto de las concentraciones de todas las sustancias del lado de los productos de la ecuación de equilibrio, cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene de forma similar del lado de los reactivos de la ecuación de equilibrio (recuerde, la convención es escribir las sustancias del lado de los *productos* en el *numerador*, y las sustancias del lado de los *reactivos* en el *denominador*). De este modo, para el proceso Haber, $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, la expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad [15.9]$$

Observe que una vez que conocemos la ecuación química balanceada para un equilibrio, podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio aun cuando no conozcamos el mecanismo de reacción. *La expresión de la constante de equilibrio sólo depende de la estequiometría de la reacción, no de su mecanismo.*

El valor de la constante de equilibrio a cualquier temperatura dada no depende de las cantidades iniciales de los reactivos y productos. Tampoco importa si hay otras sustancias presentes, siempre y cuando no reaccionen con un reactivo o con un producto. El valor de la constante de equilibrio sólo depende de la reacción específica y de la temperatura.

■ EJERCICIO RESUELTO 15.1 | Escribir expresiones de la constante de equilibrio

Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c en cada una de las siguientes reacciones:

- (a) $2 \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{O}_2(\text{g})$
 (b) $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g})$
 (c) $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$

SOLUCIÓN

Análisis: Nos proporcionan tres ecuaciones y se nos pide escribir una expresión de la constante de equilibrio de cada una.

Estrategia: Utilizando la ley de acción de masas, escribimos cada expresión como un cociente que tiene como numerador a los términos de concentración de los productos, y como denominador a los términos de concentración de los reactivos. Cada término de concentración está elevado a la potencia de su coeficiente en la ecuación química balanceada.

Resolución: (a) $K_c = \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{O}_3]^2}$, (b) $K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}$, (c) $K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c para (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, (b) $\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{Br}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(\text{ac})$

Respuestas: (a) $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$, (b) $K_c = \frac{[\text{CdBr}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-]^4}$

Cómo evaluar K_c

Podemos ilustrar cómo se descubrió de manera empírica la ley de acción de masas y demostrar que la constante de equilibrio es independiente de las concentraciones iniciales analizando una serie de experimentos que involucran tetróxido de dinitrógeno y dióxido de nitrógeno:

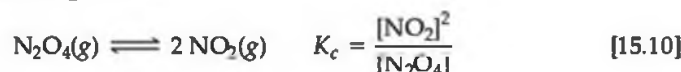


TABLA 15.1 ■ Concentraciones iniciales y de equilibrio de N_2O_4 y NO_2 en fase gaseosa a 100 °C

Experimento	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M) inicial	$[\text{NO}_2]$ (M) inicial	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M) equilibrio	$[\text{NO}_2]$ (M) equilibrio	K_c
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.213

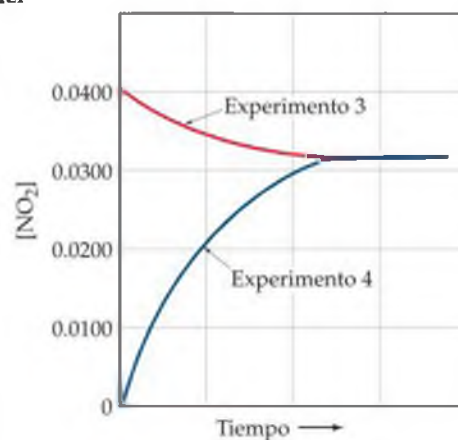
Comenzamos con varios tubos sellados que contienen concentraciones diferentes de NO_2 y N_2O_4 . Los tubos se mantienen a 100 °C hasta que se alcanza el equilibrio. Después analizamos las mezclas y determinamos las concentraciones de equilibrio del NO_2 y N_2O_4 , como muestra la tabla 15.1 ▲.

Para evaluar la constante de equilibrio, K_c , sustituimos las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio. Por ejemplo, utilizando los datos del experimento 1, $[\text{NO}_2] = 0.0172 \text{ M}$ y $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.00140 \text{ M}$, encontramos que

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{[0.0172]^2}{0.00140} = 0.211$$

Procediendo de esta misma forma, se calcularon los valores de K_c para las otras muestras, como aparecen en la tabla 15.1. Observe que el valor de K_c es constante ($K_c = 0.212$, dentro de los límites de los errores experimentales) aunque las concentraciones iniciales varían. Además, los resultados del experimento 4 muestran que el equilibrio puede alcanzarse comenzando con N_2O_4 en lugar del NO_2 . Es decir, es posible alcanzar el equilibrio en ambas direcciones. La figura 15.6 ► muestra cómo tanto el experimento 3 como el 4 dan como resultado la misma mezcla de equilibrio aun cuando una comienza con NO_2 0.0400 M y la otra con N_2O_4 0.0200 M.

Observe que ni en la tabla 15.1 ni en los cálculos donde utilizamos los datos del experimento 1 se dan unidades para los valores de K_c . Es una práctica común escribir las constantes de equilibrio sin unidades por razones que daremos más adelante en esta sección.



▲ **Figura 15.6 Cambios de concentración que se aproximan al equilibrio.** Como vimos en la tabla 15.1, se produce la misma mezcla de equilibrio si comenzamos con NO_2 0.0400 M (experimento 3) o con N_2O_4 0.0200 M (experimento 4).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo depende el valor de K_c en la ecuación 15.10 de las concentraciones iniciales de NO_2 y N_2O_4 ?

Constantes de equilibrio en términos de la presión, K_p

Cuando los reactivos y productos de una reacción química son gases, podemos formular la expresión de la constante de equilibrio en términos de presiones parciales, en lugar de hacerlo con concentraciones molares. Cuando se utilizan presiones parciales en atmósferas en la expresión de la constante de equilibrio, designamos la constante de equilibrio como K_p (en donde el subíndice p indica presión). Para la reacción general de la ecuación 15.7, la expresión de K_p es

$$K_p = \frac{(P_D)^d (P_E)^e}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad [15.11]$$

donde P_A es la presión parcial de A en atmósferas, y así sucesivamente. Por ejemplo, para $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ tenemos

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué representan los símbolos K_c y K_p ?

Para una reacción dada, el valor numérico de K_c en general es diferente al valor numérico de K_p . Por lo tanto, debemos tener cuidado de indicar, por medio de un subíndice c o p , cuál de estas constantes de equilibrio estamos utilizando. Sin embargo, es posible calcular una a partir de la otra mediante la ecuación del gas ideal (Sección 10.4) para convertir entre concentración (en molaridad, M) y presión (en atm):

$$PV = nRT, \text{ entonces } P = \frac{n}{V} RT \quad [15.12]$$

Las unidades usuales para n/V son mol/L, lo cual es igual a la molaridad, M . Por lo tanto, para la sustancia A vemos que

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT \quad [15.13]$$

Cuando sustituimos la ecuación 15.13 y expresiones similares para los demás componentes gaseosos de la reacción en la expresión de K_p (Ecuación 15.11), obtenemos una expresión general que relaciona K_p y K_c :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad [15.14]$$

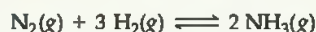
La cantidad Δn es el cambio en el número de moles de gas en la ecuación química de la reacción. Es igual a la suma de los coeficientes de los productos gaseosos menos la suma de los coeficientes de los reactivos gaseosos:

$$\Delta n = (\text{moles de producto gaseoso}) - (\text{moles de reactivo gaseoso}) \quad [15.15]$$

Por ejemplo, en la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, hay dos moles del producto NO_2 (el coeficiente en la ecuación balanceada) y un mol del reactivo N_2O_4 . Por lo tanto, $\Delta n = 2 - 1 = 1$, y $K_p = K_c(RT)$ para esta reacción. A partir de la ecuación 15.14 vemos que $K_p = K_c$ sólo cuando el mismo número de moles de gas aparece en ambos lados de la ecuación química balanceada, lo que significa que $\Delta n = 0$.

■ EJERCICIO RESUELTO 15.2 | Conversión entre K_c y K_p

En la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno,



$K_c = 9.60$ a 300°C . Calcule K_p para esta reacción a esta temperatura.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos K_c para una reacción y se nos pide calcular K_p .

Estrategia: La relación entre K_c y K_p está dada por la ecuación 15.14. Para aplicar esa ecuación, debemos determinar Δn comparando el número de moles de productos con el número de moles de reactivos (Ecuación 15.15).

Resolución: Hay dos moles de productos gaseosos (2NH_3) y cuatro moles de reactivos gaseosos ($1 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$). Por lo tanto, $\Delta n = 2 - 4 = -2$ (recuerde que las funciones Δ siempre se basan en productos menos reactivos). La temperatura, T , es $273 + 300 = 573 \text{ K}$. El valor de la constante del gas ideal, R , es $0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$. Por lo tanto, si utilizamos $K_c = 9.60$, tenemos

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = (9.60)(0.0821 \times 573)^{-2} = \frac{(9.60)}{(0.0821 \times 573)^2} = 4.34 \times 10^{-3}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para el equilibrio $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, K_c es 4.08×10^{-3} a 1000 K . Calcule el valor de K_p .

Respuestas: 0.335.

Constantes de equilibrio y unidades

Tal vez se pregunte por qué las constantes de equilibrio se informan sin unidades. La constante de equilibrio está relacionada con la cinética de la reacción, así como con la termodinámica del proceso (en el capítulo 19 analizaremos esta última conexión). Las constantes de equilibrio derivadas de mediciones termodinámicas se definen en términos de *actividades* en lugar de concentraciones o presiones parciales.

La actividad de cualquier sustancia en una mezcla *ideal* es la relación de la concentración o la presión de la sustancia con respecto a una concentración de referencia (1 M) o una presión de referencia (1 atm). Por ejemplo, si la concentración de una sustancia en una mezcla de equilibrio es 0.010 M, su actividad es $0.010 \text{ M} / 1 \text{ M} = 0.010$. Las unidades de tales relaciones siempre se cancelan y, como consecuencia, las actividades no tienen unidades. Además, el valor numérico de la actividad es igual a la concentración. En el caso de los sólidos y líquidos puros, la situación es todavía más sencilla, ya que las actividades son simplemente iguales a 1 (de nuevo sin unidades).

En los sistemas reales, las actividades también son relaciones que no tienen unidades. Aunque estas actividades no tengan un valor numérico exactamente igual al de las concentraciones, ignoraremos estas diferencias. Todo lo que necesitamos saber en este punto es que las actividades no tienen unidades. Como resultado, la *constante de equilibrio termodinámico* derivada de éstas tampoco tienen unidades. Por lo tanto, también es una práctica común escribir todos los tipos de constantes de equilibrio sin unidades, una práctica que adoptaremos en este texto.

PIÉNSELO UN POCO

Si la concentración de N_2O_4 en una mezcla de equilibrio es 0.00140 M, ¿cuál es su actividad? (Suponga que la disolución es ideal).

15.3 INTERPRETAR Y TRABAJAR CON LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

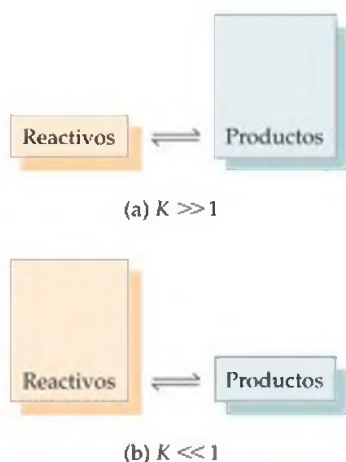
En esta sección analizaremos dos conceptos importantes. Antes de hacer cálculos con las constantes de equilibrio, es conveniente comprender lo que la magnitud de una constante de equilibrio puede indicarnos acerca de las concentraciones relativas de los reactivos y productos de una mezcla de equilibrio. También es útil considerar cómo la magnitud de cualquier constante de equilibrio depende de la manera en que se expresa la ecuación química.

Magnitud de las constantes de equilibrio

Las constantes de equilibrio pueden variar de muy grandes a muy pequeñas. La magnitud de la constante nos proporciona información importante acerca de la composición de una mezcla de equilibrio. Por ejemplo, considere la reacción de monóxido de carbono gaseoso y cloro gaseoso a 100 °C para formar fosgeno (COCl_2), un gas tóxico utilizado en la fabricación de ciertos polímeros e insecticidas:



Para que la constante de equilibrio sea muy grande, el numerador de la expresión de la constante de equilibrio debe ser mucho más grande que el denominador. Entonces, la concentración de equilibrio del COCl_2 debe ser mucho mayor que la del CO o la del Cl_2 , y de hecho esto es exactamente lo que encontramos de manera experimental. Decimos que este equilibrio está *desplazado a la derecha* (es decir, hacia el lado de los productos). De manera similar, una constante de equilibrio muy pequeña indica que la mezcla de equilibrio contiene principalmente reactivos. Entonces decimos que el equilibrio está *desplazado a la izquierda*. En general,



▲ **Figura 15.7** K y la composición de la mezcla de equilibrio. La expresión de equilibrio tiene los productos en el numerador y los reactivos en el denominador. (a) Cuando $K \gg 1$, hay más productos que reactivos en el equilibrio, y se dice que el equilibrio está desplazado a la derecha. (b) Cuando $K \ll 1$, hay más reactivos que productos en el equilibrio, y se dice que el equilibrio está desplazado a la izquierda.

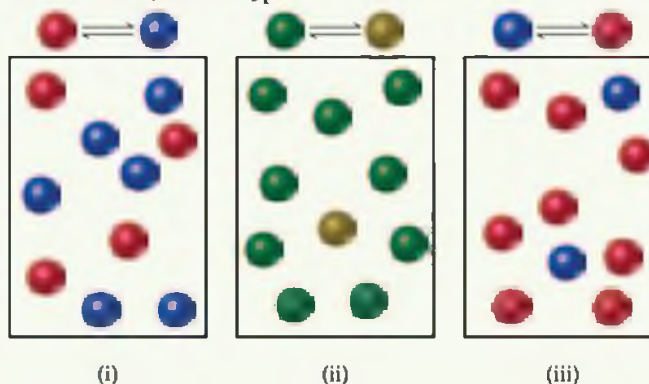
Si $K \gg 1$ (es decir, una K muy grande): el equilibrio está desplazado a la derecha; predominan los productos.

Si $K \ll 1$ (es decir, una K muy pequeña): el equilibrio se desplaza a la izquierda; predominan los reactivos.

Estas situaciones se resumen en la figura 15.7. Recuerde, las velocidades opuestas, no concentraciones, son iguales en el equilibrio. Así, las constantes de equilibrio de reacciones diferentes pueden abarcar un intervalo muy amplio.

■ EJERCICIO RESUELTO 15.3 Interpretación de la magnitud de una constante de equilibrio

Los siguientes diagramas representan tres sistemas diferentes en equilibrio, todos en recipientes del mismo tamaño. (a) Sin hacer cálculos, clasifique los tres sistemas en orden de constante de equilibrio, K_c , creciente. (b) Si el volumen de los recipientes es 1.0 L, y cada esfera representa 0.10 mol, calcule K_c para cada sistema.



SOLUCIÓN

Análisis: Primero se nos pide analizar las magnitudes relativas de las tres constantes de equilibrio y después calcularlas.

Estrategia: (a) Entre más producto haya en el equilibrio con respecto a los reactivos, mayor será la constante de equilibrio. (b) La constante de equilibrio está dada por las concentraciones de los productos con respecto a los reactivos.

Resolución:

(a) Cada recipiente contiene 10 esferas. La cantidad de producto en cada uno varía de la siguiente forma: (i) 6, (ii) 1, (iii) 8. De este modo, la constante de equilibrio varía en el orden (ii) < (i) < (iii).

(b) En (i) tenemos 0.60 mol/L de producto y 0.40 mol/L de reactivo, lo que da una $K_c = 0.60/0.40 = 1.5$ (obtendrá el mismo resultado tan sólo dividiendo el número de esferas de cada tipo: 6 esferas/4 esferas = 1.5). En (ii) tenemos 0.10 mol/L de producto y 0.90 mol/L de reactivo, lo que da una $K_c = 0.10/0.90 = 0.11$ (o 1 esfera/9 esferas = 0.11). En (iii) tenemos 0.80 mol/L de producto y 0.20 mol/L de reactivo, lo que da $K_c = 0.80/0.20 = 4.0$ (u 8 esferas/2 esferas = 4.0). Estos cálculos coinciden con el orden de (a).

Comentario: Imagine que hubiera un dibujo, como los de arriba, que representara una reacción con un valor muy pequeño o muy grande de K_c . Por ejemplo, ¿cómo se vería el dibujo si $K_c = 1 \times 10^{-5}$? En ese caso tendría que haber 100,000 moléculas de reactivo por sólo 1 molécula de producto. Pero entonces, sería muy poco práctico hacer el dibujo.

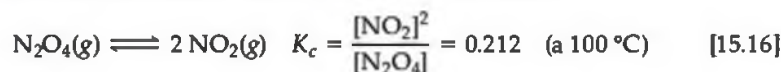
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, $K_p = 794$ a 298 K y $K_p = 54$ a 700 K. ¿La formación de HI se ve favorecida a la temperatura mayor o a menor?

Respuesta: La formación del producto, HI, se ve favorecida a la temperatura menor, ya que K_p es más grande a temperaturas menores.

Sentido de la ecuación química y K

Debido a que el equilibrio puede alcanzarse en cualquier sentido, el sentido en que escribimos la ecuación química para un equilibrio es arbitrario. Por ejemplo, hemos visto que podemos representar el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$ como



De igual forma podríamos considerar este mismo equilibrio en términos de la reacción inversa:



Entonces la expresión de equilibrio es

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{0.212} = 4.72 \quad (\text{a } 100^\circ\text{C}) \quad [15.17]$$

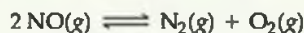
La ecuación 15.17 es justo el recíproco de la expresión de la constante de equilibrio de la ecuación 15.16. *La expresión de la constante de equilibrio para una reacción escrita en un sentido es el recíproco del de la expresión para la reacción escrita en el sentido inverso.* Como consecuencia, el valor numérico de la constante de equilibrio para la reacción escrita en un sentido es el recíproco del que corresponde a la reacción inversa. Ambas expresiones son igualmente válidas, pero es irrelevante decir que la constante de equilibrio entre el NO_2 y el N_2O_4 es 0.212 o 4.72, a menos que indiquemos cómo está escrita la reacción en equilibrio y especifiquemos la temperatura.

■ EJERCICIO RESUELTO 15.4 | Evaluar una constante de equilibrio cuando se invierte una ecuación

La constante de equilibrio para la reacción de N_2 con O_2 para formar NO es igual a $K_c = 1 \times 10^{-30}$ a 25°C :



A partir de esta información escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide escribir la expresión de la constante de equilibrio para una reacción, y para determinar el valor de K_c dada la ecuación química y la constante de equilibrio de la reacción inversa.

Estrategia: La expresión de la constante de equilibrio es un cociente de productos sobre reactivos, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada. El valor de la constante de equilibrio es el recíproco del correspondiente a la reacción inversa.

Resolución:

Al escribir los productos sobre los reactivos, tenemos

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

Tanto la expresión de la constante de equilibrio como el valor numérico de la constante de equilibrio son los recíprocos de los valores correspondientes a la formación del NO a partir del N_2 y O_2 :

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{1}{1 \times 10^{-30}} = 1 \times 10^{30}$$

Comentario: Independientemente de la forma en que expresemos el equilibrio entre NO , N_2 y O_2 , a 25°C , éste se desplaza hacia el sentido que favorece al N_2 y O_2 . Así, la mezcla de equilibrio contendrá principalmente N_2 y O_2 , con muy poco NO presente.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la formación de NH_3 a partir de N_2 y H_2 , $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, $K_p = 4.34 \times 10^{-3}$ a 300°C . ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa?

Respuesta: 2.30×10^2 .

Relación de las ecuaciones químicas y las constantes de equilibrio

Así como las constantes de equilibrio de las reacciones directa e inversa son recíprocas entre sí, las constantes de equilibrio de las reacciones asociadas de otras formas también están relacionadas. Por ejemplo, si multiplicáramos por dos nuestro equilibrio original $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2$, tendríamos



La expresión de la constante de equilibrio, K_c , para esta ecuación es

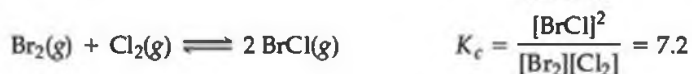
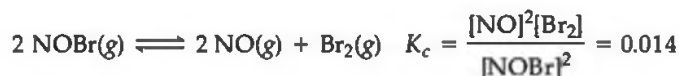
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^4}{[\text{N}_2\text{O}_4]^2}$$

la cual simplemente es el cuadrado de la expresión de la constante de equilibrio para la ecuación original, dada en la ecuación 15.10. Como la nueva expresión de la constante de equilibrio es igual a la expresión original al cuadrado, la nueva constante de equilibrio es igual a la constante original elevada al cuadrado: en este caso $0.212^2 = 0.0449$ (a 100°C).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo cambia la magnitud de la constante de equilibrio K_p para la reacción $2 \text{HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$, si el equilibrio se escribe como $6 \text{HI(g)} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2\text{(g)} + 3 \text{I}_2\text{(g)}$?

Algunas veces, como en los problemas que utilizan la ley de Hess (Sección 5.6), debemos emplear ecuaciones formadas por dos o más etapas del proceso general. La ecuación neta se obtiene sumando las ecuaciones individuales y cancelando los términos idénticos. Considere las dos reacciones siguientes, sus expresiones de las constantes de equilibrio, y sus constantes de equilibrio a 100 °C:



La suma neta de estas dos ecuaciones es



y la expresión de la constante de equilibrio para la ecuación neta es el producto de las expresiones de las etapas individuales:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2[\text{BrCl}]^2}{[\text{NOBr}]^2[\text{Cl}_2]} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \times \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}$$

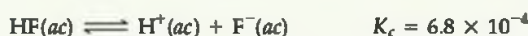
Como la expresión de la constante de equilibrio de la ecuación neta es el producto de las dos expresiones de las constantes de equilibrio, la constante de equilibrio de la ecuación neta es el producto de las dos constantes de equilibrio individuales: $K_c = 0.014 \times 7.2 = 0.10$.

Para resumir:

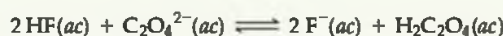
1. La constante de equilibrio de una reacción en el sentido *inverso* es la *inversa* de la constante de equilibrio de la reacción en el sentido directo.
2. La constante de equilibrio de una reacción que se ha *multiplicado* por un número es la constante de equilibrio elevada a una *potencia* igual a ese número.
3. La constante de equilibrio de una reacción neta formada por *dos o más etapas* es el *producto* de las constantes de equilibrio de las etapas individuales.

EJERCICIO RESUELTO 15.5 | Combinación de expresiones de equilibrio

Dada la siguiente información,



determine el valor de K_c para la reacción

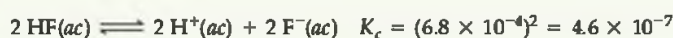


SOLUCIÓN

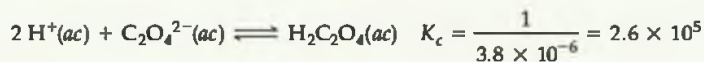
Análisis: Tenemos dos ecuaciones de equilibrio y las constantes de equilibrio correspondientes, y se nos pide determinar la constante de equilibrio de una tercera reacción, la cual está relacionada con las dos primeras.

Estrategia: No podemos simplemente sumar las dos primeras ecuaciones para obtener la tercera. En su lugar, debemos determinar cómo manipular las ecuaciones para obtener las etapas, cuya suma nos dará la ecuación deseada.

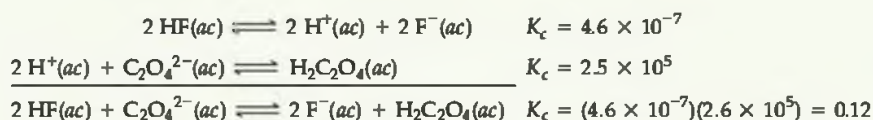
Resolución: Si multiplicamos por 2 la primera ecuación y hacemos el cambio correspondiente a su constante de equilibrio (elevarla a la potencia 2), obtenemos



Si invertimos la segunda ecuación y de nuevo aplicamos el cambio correspondiente a su constante de equilibrio (tomando el recíproco), obtenemos



Ahora tenemos dos ecuaciones que al sumarlas dan la ecuación neta, y podemos multiplicar los valores individuales de K_c para obtener la constante de equilibrio deseada.



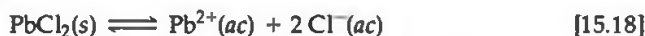
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dado que, a 700 K, la $K_p = 54.0$ para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ y $K_p = 1.04 \times 10^{-4}$ para la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, determine el valor de K_p para la reacción $2 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{HI}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ a 700 K.

Respuesta: $\frac{(54.0)^3}{1.04 \times 10^{-4}} = 1.51 \times 10^9$.

15.4 EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Muchos equilibrios, como en el caso del sistema hidrógeno-nitrógeno-amoniaco, involucran sustancias que se encuentran en la misma fase. Tales equilibrios se conocen como **equilibrios homogéneos**. En otros casos, las sustancias en equilibrio se encuentran en fases distintas, lo que da lugar a **equilibrios heterogéneos**. Como un ejemplo, considere el equilibrio que ocurre cuando el cloruro de plomo(II), PbCl_2 sólido, se disuelve en agua para formar una disolución saturada:



Este sistema consiste de un sólido en equilibrio con dos especies acuosas. Si escribimos la expresión de la constante de equilibrio para este proceso, encontramos un problema que no habíamos enfrentado antes: ¿cómo expresamos la concentración de una sustancia sólida? Aunque es posible expresar la concentración de un sólido en términos de moles por unidad de volumen, no es necesario hacerlo para escribir expresiones de constantes de equilibrio. *Siempre que un sólido o líquido puro esté involucrado en un equilibrio heterogéneo, su concentración no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción.* Entonces, la expresión de la constante de equilibrio para la ecuación 15.18 es

$$K_c = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \quad [15.19]$$

Aunque el $\text{PbCl}_2(\text{s})$ no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, debe estar presente para alcanzar el equilibrio.

El hecho de que los sólidos y líquidos puros se excluyan de las expresiones de las constantes de equilibrio puede explicarse de dos formas. Primero, la concentración de un sólido o líquido puro tiene un valor constante. Si se duplica la masa de un sólido, su volumen también se duplica. Por lo tanto, su concentración, la cual se relaciona con la razón de masa a volumen, permanece igual. Como las expresiones de las constantes de equilibrio sólo incluyen términos para reactivos y productos cuyas concentraciones pueden cambiar durante una reacción química, se omiten las concentraciones de los sólidos y líquidos puros.

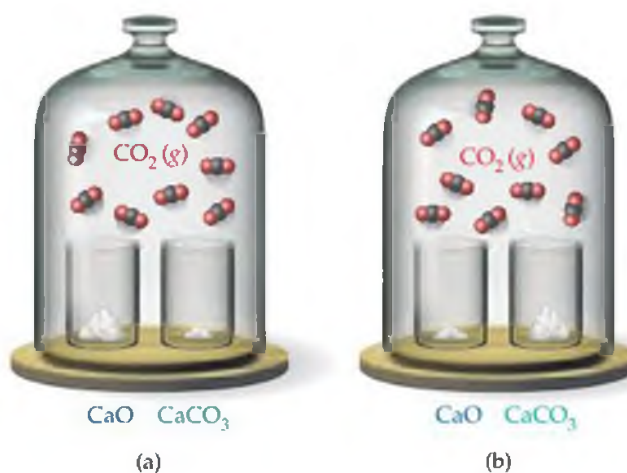
La omisión de los sólidos y líquidos puros de las expresiones de las constantes de equilibrio también puede explicarse de una segunda forma. Recuerde que en la última sección vimos que lo que se sustituye en una expresión de equilibrio termodinámico es la actividad de cada sustancia, la cual es la relación de la concentración con un valor de referencia. En el caso de una sustancia pura, el valor de referencia es la concentración de la sustancia pura misma, por lo que la actividad de cualquier sólido o líquido puro siempre es 1.

PIÉNSELO UN POCO

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la evaporación del agua, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, en términos de presiones parciales, K_p .

► **Figura 15.8 Equilibrio**

heterogéneo. El equilibrio entre el CaCO_3 , CaO y CO_2 es un equilibrio heterogéneo. La presión de equilibrio del CO_2 es la misma en las dos campanas, siempre y cuando los dos sistemas se encuentren a la misma temperatura, aunque las cantidades relativas de CaCO_3 y CaO puros difieran considerablemente. La expresión de la constante de equilibrio para la reacción es $K_p = P_{\text{CO}_2}$.



Como un ejemplo adicional de una reacción heterogénea, considere la descomposición del carbonato de calcio:



Al omitir las concentraciones de los sólidos de la expresión de la constante de equilibrio obtenemos

$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{y} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Estas ecuaciones nos indican que a una temperatura dada, el equilibrio entre el CaCO_3 , CaO y CO_2 , siempre generará la misma presión parcial del CO_2 , siempre y cuando los tres componentes estén presentes. Como muestra la figura 15.8▲, tendríamos la misma presión del CO_2 independientemente de las cantidades relativas de CaO y CaCO_3 .

■ EJERCICIO RESUELTO 15.6 Escribir expresiones de constante de equilibrio para reacciones heterogéneas

Escriba la expresión de la constante de equilibrio, K_c , para cada una de las siguientes reacciones:

- (a) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 (b) $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos dos ecuaciones químicas, ambas con equilibrio heterogéneo, y se nos pide escribir las expresiones de las constantes de equilibrio correspondientes.

Estrategia: Utilizamos la ley de acción de masas, recordando omitir cualquier sólido y líquido puros, y los disolventes, de las expresiones.

Resolución:

- (a) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

Como el H_2O aparece en la reacción como un líquido puro, su concentración no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

- (b) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

Debido a que el SnO_2 y el Sn son sólidos puros, sus concentraciones no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las siguientes expresiones de las constantes de equilibrio:

- (a) K_c para $\text{Cr}(\text{s}) + 3 \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{Ag}(\text{s})$
 (b) K_p para $3 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$

Respuestas: (a) $K_c = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]^3}$, (b) $K_p = \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^4}$.

EJERCICIO RESUELTO 15.7 | Análisis de un equilibrio heterogéneo

Cada una de las siguientes mezclas se coloca en un recipiente cerrado y se deja en reposo. ¿Cuáles podrán alcanzar el equilibrio $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$: (a) CaCO_3 puro; (b) CaO y una presión de CO_2 mayor que el valor de K_p ; (c) algo de CaCO_3 y una presión de CO_2 mayor que el valor de K_p ; (d) CaCO_3 y CaO ?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pregunta cuáles de las diversas combinaciones de especies puede establecer un equilibrio entre el carbonato de calcio y sus productos de descomposición, óxido de calcio y dióxido de carbono.

Estrategia: Para alcanzar el equilibrio, debe ser posible que ocurran tanto el proceso directo como el inverso. Para que ocurra el proceso directo, debe haber algo de carbonato de calcio presente. Para que el proceso inverso ocurra, debe haber tanto óxido de calcio como dióxido de carbono. En ambos casos, cualquiera de los compuestos necesarios puede estar presente al inicio, o pueden formarse mediante la reacción de las otras especies.

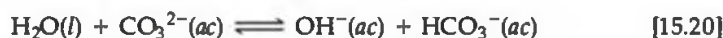
Resolución: El equilibrio puede alcanzarse en todos los casos, excepto en (c) siempre y cuando haya cantidades suficientes de los sólidos. (a) El CaCO_3 simplemente se descompone y forma $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ hasta que se alcanza la presión de equilibrio del CO_2 . Sin embargo, es necesario que haya suficiente CaCO_3 para que la presión del CO_2 alcance el equilibrio. (b) El CO_2 continúa combinándose con el CaO hasta que la presión parcial del CO_2 disminuye hasta el valor de equilibrio. (c) No hay CaO presente, por lo que el equilibrio no puede alcanzarse, ya que no hay forma de que la presión del CO_2 disminuya hasta su valor de equilibrio (lo cual requeriría que algo del CO_2 reaccionara con CaO). (d) La situación es prácticamente la misma que en (a): el CaCO_3 se descompone hasta que se alcanza el equilibrio. La presencia de CaO al inicio no cambia el resultado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si las siguientes sustancias, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, se agregan a $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ en un recipiente cerrado, ¿cuáles permitirán que se establezca el equilibrio de la reacción $3 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$?

Respuesta: sólo el $\text{H}_2(\text{g})$.

Cuando un disolvente se involucra como reactivo o producto en un equilibrio, su concentración también se excluye de la expresión de la constante de equilibrio, siempre y cuando las concentraciones de los reactivos y productos sean bajas, de modo que el disolvente sea esencialmente una sustancia pura. Si aplicamos este principio a un equilibrio que involucra al agua como disolvente,



da una expresión para la constante de equilibrio en la que $[\text{H}_2\text{O}]$ se excluye:

$$K_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad [15.21]$$

PIÉNSELO UN POCO

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la siguiente reacción:
 $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$

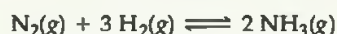
15.5 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Uno de los primeros retos que enfrentó Haber cuando abordó el problema de la síntesis de amoníaco fue encontrar la magnitud de la constante de equilibrio para la síntesis de NH_3 a varias temperaturas. Si el valor de K para la ecuación 15.6 fuera muy pequeño, la cantidad de NH_3 en una mezcla de equilibrio sería pequeña en comparación con las cantidades de N_2 y H_2 . Es decir, si el equilibrio se desplazara demasiado hacia la izquierda, sería imposible desarrollar de manera satisfactoria el proceso de síntesis de amoníaco.

Por lo tanto, Haber y sus colaboradores evaluaron las constantes de equilibrio para esta reacción a diversas temperaturas. El método que emplearon es análogo al que describimos para elaborar la tabla 15.1: comenzaron con varias mezclas de N_2 , H_2 y NH_3 , permitieron que las mezclas alcancen el equilibrio a una temperatura específica, y midieron las concentraciones de los tres gases en el equilibrio. Como las concentraciones de equilibrio de todos los productos y reactivos eran conocidas, pudieron calcular la constante de equilibrio directamente a partir de la expresión de la constante de equilibrio.

■ EJERCICIO RESUELTO 15.8 | Cálculo de K cuando todas las concentraciones de equilibrio son conocidas

Se permite que una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en un recipiente de reacción alcance el equilibrio a una temperatura de 472°C . Se analizó la mezcla de equilibrio de los gases y se encontró que contenía 7.38 atm de H_2 , 2.46 atm de N_2 y 0.166 atm de NH_3 . A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio K_p para la reacción



SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con una ecuación balanceada y con las presiones parciales de equilibrio, y se nos pide calcular el valor de la constante de equilibrio.

Estrategia: Utilizando la ecuación balanceada, escribimos la expresión de la constante de equilibrio. Después sustituimos las presiones parciales de equilibrio en la expresión y despejamos K_p .

Resolución:

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(0.166)^2}{(2.46)(7.38)^3} = 2.79 \times 10^{-5}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Se determinó que una disolución acuosa de ácido acético tiene las siguientes concentraciones de equilibrio a 25°C : $[HC_2H_3O_2] = 1.65 \times 10^{-2}\text{ M}$; $[H^+] = 5.44 \times 10^{-4}\text{ M}$, y $[C_2H_3O_2^-] = 5.44 \times 10^{-4}\text{ M}$. Calcule la constante de equilibrio K_c para la ionización de ácido acético a 25°C . La reacción es



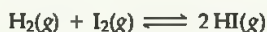
Respuesta: 1.79×10^{-5} .

Con frecuencia no conocemos las concentraciones de equilibrio de todas las especies químicas en una mezcla de equilibrio. Sin embargo, si conocemos la concentración de equilibrio de al menos una de las especies, por lo general podemos utilizar la estequiometría de la reacción para deducir las concentraciones de equilibrio de las demás. Los siguientes pasos describen el procedimiento que utilizaremos para hacer esto:

1. Tabular todas las concentraciones conocidas, tanto las iniciales como las de equilibrio, de las especies que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.
2. En el caso de las especies cuyas concentraciones inicial y de equilibrio sean conocidas, calcular el cambio en la concentración que ocurre conforme el sistema alcanza el equilibrio.
3. Utilizar la estequiometría de la reacción (es decir, utilizar los coeficientes de la ecuación química balanceada) para calcular los cambios de concentración para las demás especies en el equilibrio.
4. A partir de las concentraciones iniciales y de los cambios de concentración, calcular las concentraciones de equilibrio. Estas después se utilizan para evaluar la constante de equilibrio.

EJERCICIO RESUELTO 15.9 Cálculo de K a partir de las concentraciones iniciales y de equilibrio

Un sistema cerrado que en un principio contiene H_2 $1.000 \times 10^{-3} \text{ M}$ y I_2 $2.000 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 448°C se permite que alcance el equilibrio. Al analizar la mezcla de equilibrio se encontró que la concentración de HI es $1.87 \times 10^{-3} \text{ M}$. Calcule K_c a 448°C para la reacción que ocurre:

**SOLUCIÓN**

Análisis: Tenemos las concentraciones iniciales de H_2 y I_2 y la concentración de equilibrio de HI . Se nos pide calcular la constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$.

Estrategia: Elaboramos una tabla para encontrar las concentraciones de equilibrio de todas las especies y después utilizamos estas concentraciones para calcular la constante de equilibrio.

Resolución: Primero tabulamos las concentraciones iniciales y de equilibrio de todas las especies conocidas, y dejamos el espacio en nuestra tabla para listar los cambios de concentración. Como vemos, es conveniente utilizar la ecuación química como encabezado de la tabla.

Segundo, calculamos el cambio de concentración del HI , el cual es la diferencia entre los valores de equilibrio y los valores iniciales:

Tercero, utilizamos los coeficientes de la ecuación balanceada para relacionar el cambio de $[\text{HI}]$ con los cambios de $[\text{H}_2]$ y $[\text{I}_2]$:

Cuarto, calculamos las concentraciones de equilibrio del H_2 y del I_2 , utilizando las concentraciones iniciales y los cambios. La concentración de equilibrio es igual a la concentración inicial menos la consumida:

Ahora la tabla completa se observa como ésta (con las concentraciones de equilibrio en azul para resaltarlas):

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}(\text{g})$
Inicial	$1.000 \times 10^{-3} \text{ M}$		$2.000 \times 10^{-3} \text{ M}$		0 M
Cambio					
Equilibrio					$1.87 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{Cambio en } [\text{HI}] = 1.87 \times 10^{-3} \text{ M} - 0 = 1.87 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\left(1.87 \times 10^{-3} \frac{\text{mol HI}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol HI}}\right) = 0.935 \times 10^{-3} \frac{\text{mol H}_2}{\text{L}}$$

$$\left(1.87 \times 10^{-3} \frac{\text{mol HI}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol HI}}\right) = 0.935 \times 10^{-3} \frac{\text{mol I}_2}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2] = 1.000 \times 10^{-3} \text{ M} - 0.935 \times 10^{-3} \text{ M} = 0.065 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 2.000 \times 10^{-3} \text{ M} - 0.935 \times 10^{-3} \text{ M} = 1.065 \times 10^{-3} \text{ M}$$

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}(\text{g})$
Inicial	$1.000 \times 10^{-3} \text{ M}$		$2.000 \times 10^{-3} \text{ M}$		0 M
Cambio	$-0.935 \times 10^{-3} \text{ M}$		$-0.935 \times 10^{-3} \text{ M}$		$+1.87 \times 10^{-3} \text{ M}$
Equilibrio	$0.065 \times 10^{-3} \text{ M}$		$1.065 \times 10^{-3} \text{ M}$		$1.87 \times 10^{-3} \text{ M}$

Observe que las entradas de los cambios son negativas cuando se consume un reactivo, y positivas cuando se forma un producto.

Por último, ahora que conocemos la concentración de equilibrio de cada reactivo y producto, podemos utilizar la expresión de la constante de equilibrio para calcular la constante de equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.87 \times 10^{-3})^2}{(0.065 \times 10^{-3})(1.065 \times 10^{-3})} = 51$$

Comentario: Es posible aplicar el mismo método a problemas de equilibrio gaseosos para calcular K_p , en cuyo caso se utilizan las presiones parciales como entradas de la tabla, en lugar de las concentraciones molares.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El trióxido de azufre se descompone a una temperatura elevada en un recipiente sellado: $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Al inicio, el recipiente se carga con $\text{SO}_3(\text{g})$ a una presión parcial de 0.500 atm y 1000 K . En el equilibrio la presión parcial del SO_3 es de 0.200 atm . Calcule el valor de K_p a 1000 K .

Respuesta: 0.338.

15.6 APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Hemos visto que la magnitud de K indica hasta qué punto se lleva a cabo una reacción. Si K es muy grande, la mezcla de equilibrio contendrá principalmente sustancias del lado de los productos de la ecuación (es decir, la reacción tenderá a avanzar mucho hacia la derecha). Si K es muy pequeña (es decir, mucho menor que 1), la mezcla de equilibrio contendrá principalmente reactivos. La constante de equilibrio también nos permite (1) predecir el sentido en el que avanzará la mezcla de reacción para alcanzar el equilibrio, y (2) calcular las concentraciones de los reactivos y productos cuando se ha alcanzado el equilibrio.

Predicción del sentido de la reacción

En el caso de la formación de NH_3 a partir de N_2 y H_2 (Ecuación 15.6), $K_c = 0.105$ a 472°C . Suponga que colocamos una mezcla de 2.00 moles de H_2 , 1.00 mol de N_2 y 2.00 moles de NH_3 en un recipiente de 1.00 L a 472°C . ¿Cómo reaccionará la mezcla para alcanzar el equilibrio? ¿El N_2 y el H_2 reaccionarán para formar más NH_3 , o el NH_3 se descompondrá para formar N_2 y H_2 ?

Para responder a esta pregunta podemos sustituir las concentraciones iniciales de N_2 , H_2 y NH_3 en la expresión de la constante de equilibrio y comparar su valor con la constante de equilibrio:

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2.00)^2}{(1.00)(2.00)^3} = 0.500 \quad \text{mientras que} \quad K_c = 0.105$$

Para alcanzar el equilibrio, el cociente $[\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$ tendrá que disminuir del valor inicial de 0.500 al valor de equilibrio de 0.105. Como el sistema es cerrado, este cambio sólo puede ocurrir si la concentración de NH_3 disminuye y las concentraciones de N_2 y H_2 aumentan. Entonces, la reacción avanza hacia el equilibrio formado N_2 y H_2 a partir del NH_3 ; es decir, la reacción avanza de derecha a izquierda.

El método que ilustramos puede formalizarse definiendo una cantidad conocida como cociente de reacción. El **cociente de reacción**, Q , es un número que se obtiene sustituyendo las concentraciones o las presiones parciales de los reactivos y productos en cualquier punto durante una reacción en la expresión de la constante de equilibrio. Por lo tanto, para la reacción general



el cociente de reacción se define como

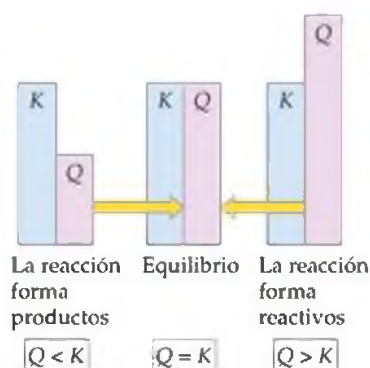
$$Q_c = \frac{[\text{D}]^d[\text{E}]^e}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \quad [15.22]$$

Podemos escribir una cantidad relacionada, Q_p , para cualquier reacción que involucre gases utilizando presiones parciales en lugar de concentraciones.

Aunque utilizamos la expresión de la constante de equilibrio para calcular el cociente de reacción, las concentraciones que utilizamos no se limitan al estado de equilibrio. Así, en nuestro ejemplo anterior, cuando sustituimos las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio, obtuvimos $Q_c = 0.500$ mientras que $K_c = 0.105$. La constante de equilibrio sólo tiene un valor a cada temperatura. Sin embargo, el cociente de reacción varía conforme avanza la reacción.

Para determinar el sentido en el que avanzará una reacción para lograr el equilibrio, comparamos los valores de Q_c y K_c o Q_p y K_p . Surgen tres situaciones posibles:

- $Q = K$: el cociente de reacción será igual a la constante de equilibrio sólo si el sistema ya está en equilibrio.
- $Q > K$: la concentración de los productos es demasiado grande y la de los reactivos demasiado pequeña. Entonces, las sustancias del lado derecho de la ecuación química reaccionarán para formar sustancias del lado izquierdo; la reacción se desplazará de derecha a izquierda para aproximarse al equilibrio.



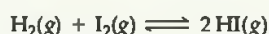
◀ **Figura 15.9** Predicción del sentido de una reacción comparando Q y K . Las magnitudes relativas del cociente de reacción Q y la constante de equilibrio K indican cómo cambia la mezcla de reacción conforme avanza hacia el equilibrio. Si Q es menor que K , la reacción avanza de izquierda a derecha hasta que $Q = K$. Cuando $Q = K$, la reacción está en equilibrio y ya no tiende a cambiar. Si Q es mayor que K , la reacción avanza de derecha a izquierda hasta que $Q = K$.

- $Q < K$: la concentración de los productos es demasiado pequeña y la de los reactivos demasiado grande. Entonces, la reacción alcanzará el equilibrio mediante la formación de más productos; se desplazará de izquierda a derecha.

Estas relaciones se resumen en la figura 15.9 ▲.

■ EJERCICIO RESUELTO 15.10 | Predicción del sentido de una reacción para alcanzar el equilibrio

A 448 °C la constante de equilibrio K_c para la reacción



es 50.5. Prediga el sentido en el que avanzará la reacción para alcanzar el equilibrio a 448 °C si comenzamos con 2.0×10^{-2} mol de HI, 1.0×10^{-2} mol de H_2 y 3.0×10^{-2} mol de I_2 en un recipiente de 2.00 L.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con un volumen dado y con las cantidades molares iniciales de las especies de una reacción y se nos pide determinar el sentido en el que avanzará la reacción para alcanzar el equilibrio.

Estrategia: Determinamos la concentración inicial de cada especie en la mezcla de reacción. Después sustituimos las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio para calcular el cociente de reacción, Q_c . Al comparar las magnitudes de la constante de equilibrio, la cual conocemos, con el cociente de reacción sabremos el sentido en que avanzará la reacción.

Resolución: Las concentraciones iniciales son $[\text{HI}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/2.00 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$[\text{H}_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/2.00 \text{ L} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/2.00 \text{ L} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Por lo tanto, el cociente de reacción es

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{(5.0 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-2})} = 1.3$$

Como $Q_c < K_c$, la concentración de HI debe aumentar y las concentraciones de H_2 e I_2 deben disminuir para alcanzar el equilibrio; la reacción avanzará de izquierda a derecha conforme se desplaza hacia el equilibrio.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

A 1000 K el valor de K_p para la reacción $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ es 0.338. Calcule el valor de Q_p y prediga el sentido en que avanzará la reacción para alcanzar el equilibrio si las presiones parciales iniciales son $P_{\text{SO}_3} = 0.16 \text{ atm}$; $P_{\text{SO}_2} = 0.41 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 2.5 \text{ atm}$.

Respuesta: $Q_p = 16$; $Q_p > K_p$ y, por lo tanto, la reacción avanzará de derecha a izquierda, formando más SO_3 .

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Los químicos con frecuencia necesitan calcular las cantidades de reactivos y productos presentes en el equilibrio. Nuestro método para resolver problemas de este tipo es parecido al que utilizamos para evaluar las constantes de equilibrio: tabulamos las concentraciones o presiones parciales iniciales, los cambios correspondientes, y las concentraciones o presiones parciales de equilibrio finales. Por lo general concluimos utilizando la expresión de la constante de equilibrio para deducir una ecuación de la que debe despejarse una incógnita, como muestra el Ejercicio resuelto 15.11.

EJERCICIO RESUELTO 15.11 Cálculo de las concentraciones de equilibrio

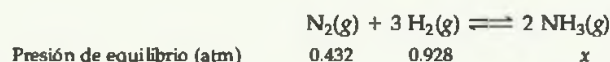
En el caso del proceso Haber, $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, $K_p = 1.45 \times 10^{-5}$ a 500°C . En una mezcla de equilibrio de los tres gases a 500°C , la presión parcial del H_2 es 0.928 atm y la del N_2 es 0.432 atm . ¿Cuál es la presión parcial del NH_3 en esta mezcla de equilibrio?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la constante de equilibrio, K_p , y las presiones parciales de equilibrio de dos de las tres sustancias de la ecuación (N_2 y H_2), y se nos pide calcular la presión parcial de equilibrio de la tercera sustancia (NH_3).

Estrategia: Podemos establecer K_p igual a la expresión de la constante de equilibrio y sustituir las presiones parciales que conocemos. Después despejamos la única incógnita de la ecuación.

Resolución: Tabulamos las presiones de equilibrio de la siguiente forma:



Debido a que no conocemos la presión de equilibrio del NH_3 , la representamos con una variable, x . En el equilibrio, las presiones deben cumplir la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{x^2}{(0.432)(0.928)^3} = 1.45 \times 10^{-5}$$

Ahora reacomodamos la ecuación para despejar x :

$$x^2 = (1.45 \times 10^{-5})(0.432)(0.928)^3 = 5.01 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.01 \times 10^{-6}} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ atm} = P_{\text{NH}_3}$$

Comentario: Siempre podemos comprobar nuestra respuesta utilizándola para volver a calcular el valor de la constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{(2.24 \times 10^{-3})^2}{(0.432)(0.928)^3} = 1.45 \times 10^{-5}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

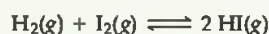
A 500 K la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ tiene una $K_p = 0.497$. En una mezcla de equilibrio a 500 K , la presión parcial del PCl_5 es 0.860 atm y la del PCl_3 es 0.350 atm . ¿Cuál es la presión parcial del Cl_2 en la mezcla de equilibrio?

Respuesta: 1.22 atm .

En muchas situaciones conoceremos el valor de la constante de equilibrio y las cantidades iniciales de todas las especies. Entonces debemos encontrar las cantidades de equilibrio. Resolver este tipo de problemas en general implica tratar al cambio de concentración como una variable. La estequiometría de la reacción nos proporciona la relación entre los cambios en las cantidades de todos los reactivos y productos, como muestra el Ejercicio resuelto 15.12.

EJERCICIO RESUELTO 15.12 Cálculo de las concentraciones de equilibrio a partir de las concentraciones iniciales

Se llena un matraz de 1.000 L con 1.000 mol de H_2 y 2.000 mol de I_2 a 448°C . El valor de la constante de equilibrio, K_c , para la reacción



a 448°C es 50.5 . ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio del H_2 , I_2 y HI , en moles por litro?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el volumen de un recipiente, una constante de equilibrio y las cantidades iniciales de los reactivos en el recipiente, y se nos pide calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

Estrategia: En este caso no contamos con ninguna de las concentraciones de equilibrio. Debemos desarrollar algunas expresiones que relacionen las concentraciones iniciales con las de equilibrio. El procedimiento es muy parecido en muchos aspectos al que describimos en el Ejercicio resuelto 15.9, en donde calculamos la constante de equilibrio a partir de las concentraciones iniciales.

Resolución: Primero, escribimos las concentraciones iniciales de H_2 e I_2 que se encuentran en el matraz de 1.000 L :

$$[\text{H}_2] = 1.000 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{I}_2] = 2.000 \text{ M}$$

Segundo, elaboramos una tabla en la que tabulamos las concentraciones iniciales:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}(\text{g})$
Inicial	1.000 M		2.000 M		0 M
Cambio					
Equilibrio					

Tercero, utilizamos la estequiometría de la reacción para determinar los cambios de concentración que ocurren conforme avanza la reacción hacia el equilibrio. Las concentraciones del H_2 y I_2 disminuirán cuando se establezca el equilibrio y la del HI aumentará. Representemos el cambio en la concentración de H_2 con la variable x . La ecuación química balanceada nos indica la relación entre los cambios en las concentraciones de los tres gases:

Cuarto, utilizamos las concentraciones iniciales y los cambios en las concentraciones, como indica la estequiometría, para expresar las concentraciones de equilibrio. Con todas nuestras entradas, la tabla ahora se observa como ésta:

Quinto, sustituimos las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y despejamos la incógnita, x :

Si tiene una calculadora para resolver ecuaciones, podrá despejar x directamente de esta ecuación. Si no, desarrolle esta expresión para obtener una ecuación cuadrática en x :

La resolución de la ecuación cuadrática (Apéndice A.3) proporciona dos soluciones para x :

Cuando sustituimos $x = 2.323$ en las expresiones correspondientes a las concentraciones de equilibrio, encontramos concentraciones *negativas* de H_2 y I_2 . Como una concentración negativa no tiene significado químico, omitimos esta solución. Entonces utilizamos $x = 0.935$ para encontrar las concentraciones de equilibrio:

Comprobación: Podemos comprobar nuestra solución sustituyendo estos números en la expresión de la constante de equilibrio para estar seguros de que calculamos correctamente la constante de equilibrio:

Comentario: Siempre que utilice una ecuación cuadrática para resolver un problema de equilibrio, una de las soluciones no tendrá significado químico y debe omitirla.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para el equilibrio $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, la constante de equilibrio K_p tiene el valor 0.497 a 500 K. Se carga un cilindro de gas a 500 K con $PCl_5(g)$ a una presión inicial de 1.66 atm. ¿Cuáles son las presiones de equilibrio del PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 a esta temperatura?

Respuesta: $P_{PCl_5} = 0.967$ atm; $P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = 0.693$ atm.

Por cada x mol de H_2 que reacciona, x mol de I_2 se consume y $2x$ mol de HI se producen:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 HI(g)$
Inicial	1.000 M		2.000 M		0 M
Cambio	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio					

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 HI(g)$
Inicial	1.000 M		2.000 M		0 M
Cambio	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio	$(1.000 - x) M$		$(2.000 - x) M$		$2x M$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1.000 - x)(2.000 - x)} = 50.5$$

$$4x^2 = 50.5(x^2 - 3.000x + 2.000)$$

$$46.5x^2 - 151.5x + 101.0 = 0$$

$$x = \frac{-(-151.5) \pm \sqrt{1(-151.5)^2 - 4(46.5)(101.0)}}{2(46.5)} = 2.323 \text{ o } 0.935$$

$$[H_2] = 1.000 - x = 0.065 M$$

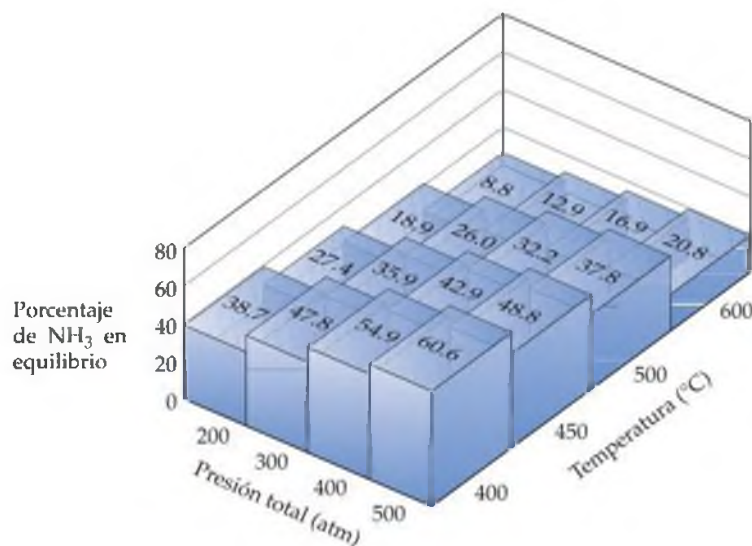
$$[I_2] = 2.000 - x = 1.065 M$$

$$[HI] = 2x = 1.87 M$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.87)^2}{(0.065)(1.065)} = 51$$

15.7 PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Cuando Haber desarrolló su proceso para producir amoníaco a partir de N_2 y H_2 , investigó los factores que podría variar para aumentar el rendimiento de NH_3 . Utilizando los valores de la constante de equilibrio a diversas temperaturas, calculó las cantidades de equilibrio de NH_3 formadas bajo diferentes condiciones. Algunos de los resultados de Haber se muestran en la figura 15.10. Observe que el porcentaje de NH_3 presente en el equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura, y aumenta cuando la presión aumenta. Podemos explicar estos efectos en términos de un principio propuesto por primera vez por Henri-Louis Le Châtelier (1850-1936), un químico industrial francés. El **principio de Le Châtelier** puede expresarse de la siguiente forma: *si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de*



▲ **Figura 15.10** Efecto de la temperatura y la presión sobre el porcentaje de NH_3 en una mezcla de equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 . Cada mezcla se formó a partir de una mezcla de H_2 y N_2 en una relación molar 3:1. El rendimiento de NH_3 es mayor a las temperaturas más bajas y a las presiones más elevadas.

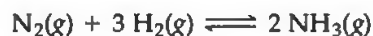
temperatura, presión o la concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de manera que se contrarreste el efecto de la perturbación.

En esta sección utilizaremos el principio de Le Châtelier para hacer predicciones cualitativas acerca de la respuesta de un sistema en equilibrio a diversos cambios en las condiciones externas. Consideraremos tres formas en las que es posible perturbar un equilibrio químico: (1) agregar o eliminar un reactivo o producto; (2) cambiar la presión mediante un cambio de volumen, y (3) cambiar la temperatura.

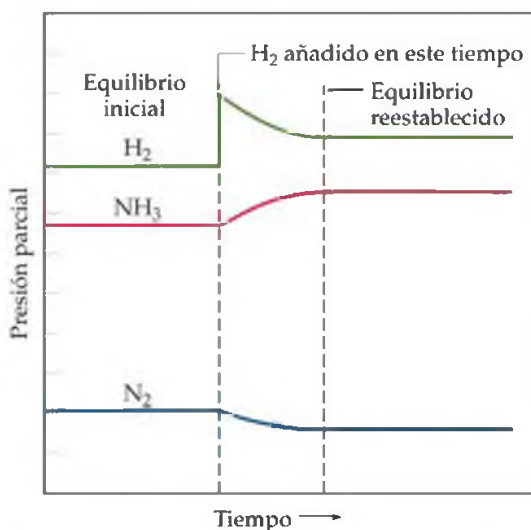
Cambio en las concentraciones de reactivos o productos

Un sistema en equilibrio es un estado dinámico de balance. Cuando las condiciones de equilibrio son alteradas, el equilibrio se desplaza hasta alcanzar un nuevo estado de balance. El principio de Le Châtelier establece que el desplazamiento será en el sentido que disminuya al mínimo o reduzca el efecto del cambio. Por lo tanto, *si un sistema químico está en equilibrio y aumentamos la concentración de una sustancia (ya sea un reactivo o un producto), el sistema reacciona para consumir parte de la sustancia. Por el contrario, si disminuimos la concentración de una sustancia, el sistema reacciona para producir parte de la sustancia.*

Como un ejemplo, considere una mezcla de equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 :



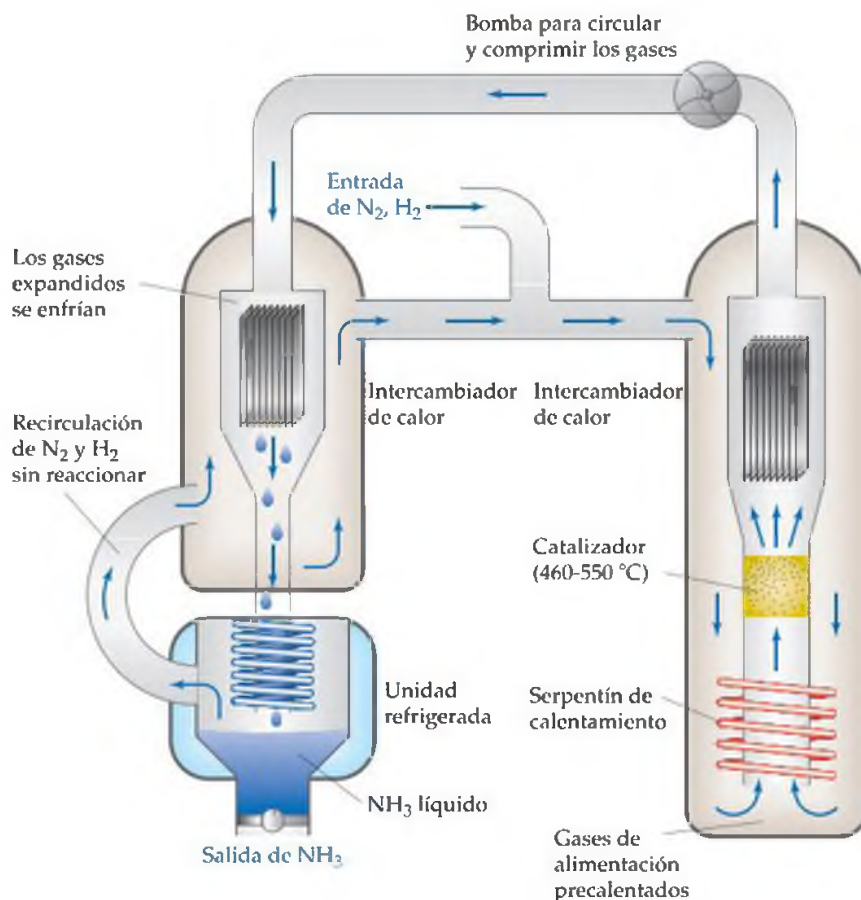
Agregar H_2 ocasionaría que el sistema se desplace de tal forma que reduzca la concentración recién aumentada de H_2 . Este cambio puede ocurrir sólo mediante el consumo de H_2 y el consumo simultáneo de N_2 para formar más NH_3 . Esta situación se ilustra en la figura 15.11. Agregar más N_2 a la mezcla de equilibrio de igual forma ocasionaría que la dirección de la reacción se desplazara hacia una mayor producción de NH_3 . La eliminación de NH_3 también ocasionaría un desplazamiento hacia una mayor producción de NH_3 , mientras que *agregar NH_3 al sistema en equilibrio ocasionaría que las concentraciones se desplazaran en el sentido*



▲ **Figura 15.11** Efecto de agregar H_2 a una mezcla de equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 . Cuando se agrega H_2 , una parte del H_2 reacciona con N_2 para formar NH_3 , y por consiguiente se establece una nueva posición de equilibrio que tiene la misma constante de equilibrio. Los resultados mostrados concuerdan con el principio de Le Châtelier.

que reduzca la concentración recién aumentada de NH_3 . Parte del amoníaco añadido se descompondría para formar N_2 y H_2 .

Por lo tanto, en la reacción de Haber, extraer NH_3 de una mezcla de equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 , ocasiona que la reacción se desplace de izquierda a derecha para formar más NH_3 . Si el NH_3 puede extraerse continuamente, el rendimiento de NH_3 puede aumentar de manera considerable. En la producción industrial de amoníaco, el NH_3 es extraído continuamente licuándolo en forma selectiva; el punto de ebullición del NH_3 ($-33^\circ C$) es mucho más elevado que el del N_2 ($-196^\circ C$) y



◀ **Figura 15.12 Diagrama esquemático que resume la producción industrial de amoníaco.** Los gases entrantes, H_2 y N_2 se calientan a aproximadamente $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y pasan sobre un catalizador. Se permite que la mezcla gaseosa resultante se expande y se enfríe, lo que ocasiona que el NH_3 se licue. Los gases N_2 y H_2 sin reaccionar se recirculan.

que el del H_2 ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$). El NH_3 líquido es extraído, y el N_2 y H_2 se reciclan para formar más NH_3 como muestra en el diagrama esquemático de la figura 15.12 ▲. Al extraer continuamente el producto, la reacción se lleva a cabo prácticamente hasta completarse.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre con el equilibrio $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ si (a) se agrega O_2 al sistema, (b) se extrae NO ?

Efectos de los cambios de volumen y presión

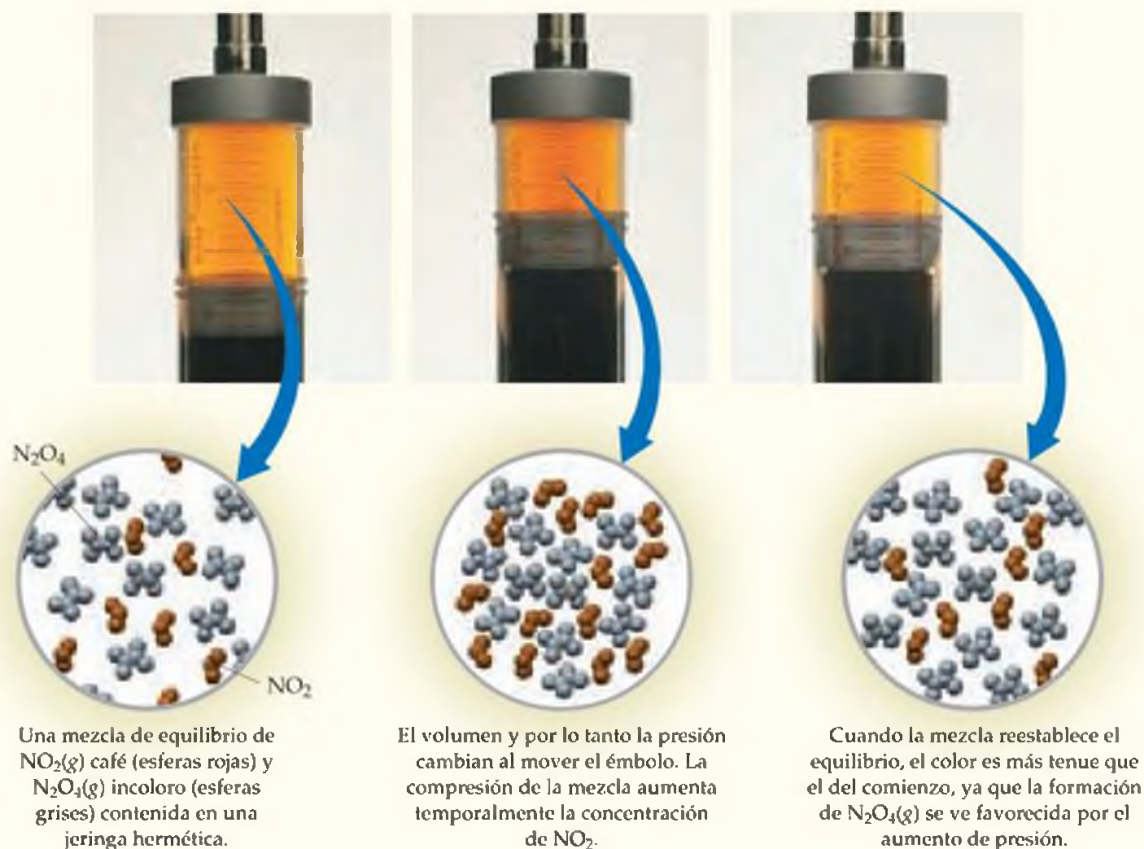
Si un sistema está en equilibrio y su volumen disminuye, y por consiguiente aumenta su presión total, el principio de Le Châtelier indica que el sistema reaccionará desplazando su posición de equilibrio para reducir la presión. Un sistema puede reducir su presión disminuyendo el número total de moléculas gaseosas (menos moléculas de gas ejercen menos presión). De este modo, a temperatura constante, *reducir el volumen de una mezcla de equilibrio gaseosa ocasiona que el sistema se desplace en el sentido que reduce el número de moles de gas*. Por el contrario, aumentar el volumen ocasiona un desplazamiento en el sentido que produce más moléculas de gas.

Por ejemplo, consideremos de nuevo el equilibrio $N_2O_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$. ¿Qué ocurre si se aumenta la presión total de una mezcla de equilibrio disminuyendo su volumen como muestra la secuencia de fotografías de la figura 15.13 ▼? De acuerdo con el principio de Le Châtelier esperamos que el equilibrio se desplace hacia el lado que reduzca el número total de moles de gas, el cual en este caso es el lado de los reactivos (observe los coeficientes de la ecuación química; 1 mol de N_2O_4 aparece del lado de los reactivos y 2 moles de NO_2 del lado de los productos). Por lo tanto, esperamos que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, de tal forma que el NO_2 se convierte en N_2O_4 conforme el equilibrio se reestablece. En la

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio en la temperatura, presión o la concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de tal forma que contrarreste el efecto de la perturbación.

El equilibrio mostrado es $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.



▲ **Figura 15.13** Efecto de la presión sobre un equilibrio. El equilibrio mostrado es $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

figura 15.13, comprimir la mezcla gaseosa en un principio ocasiona que el color se oscurezca conforme la concentración de NO_2 aumenta. El color después se atenúa conforme el equilibrio se restablece. El color se atenúa debido a que el aumento de presión ocasiona que el equilibrio se desplace a favor del N_2O_4 incoloro.

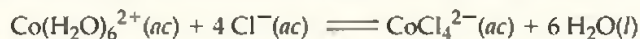
PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre con el equilibrio $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ si el volumen del sistema aumenta?

En el caso de la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, se consumen cuatro moléculas de reactivo por cada dos moléculas de producto generado. Como consecuencia, un aumento en la presión (disminución de volumen) ocasiona un desplazamiento hacia el lado con menos moléculas de gas, lo que da lugar a la formación de más NH_3 , como indica la figura 15.10. En el caso de la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, el número de moléculas de los productos gaseosos (dos) es igual al número de moléculas de los reactivos gaseosos; por lo tanto, cambiar la presión no modificará la posición de equilibrio.

EFECTO DE LOS CAMBIOS DE TEMPERATURA

Casi toda constante de equilibrio cambia de valor al cambiar la temperatura. En una reacción endotérmica, como la que se muestra a continuación, el calor se absorbe a medida que los reactivos se convierten en productos. Aumentar la temperatura ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la derecha y que K aumente. Al disminuir la temperatura el equilibrio se desplace en el sentido que produce calor, hacia la izquierda, y K disminuye.



A temperatura ambiente, tanto los iones rosas $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ como los azules CoCl_4^{2-} están presentes en cantidades importantes, lo que da un color violeta a la disolución.

Al calentar la disolución el equilibrio se desplace hacia la derecha, y forma más CoCl_4^{2-} azules.

Al enfriar la disolución el equilibrio se desplace hacia la izquierda, y forma más $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ rosas.

▲ **Figura 15.14 Temperatura y equilibrio.** La reacción que se muestra es $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}(\text{ac}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

PIÉNSELO UN POCO

Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué la presión de vapor de equilibrio de un líquido se incrementa cuando la temperatura aumenta.

En una reacción endotérmica, como la ecuación 15.23, el calor se absorbe a medida que los reactivos se convierten en productos. De esta manera, incrementar la temperatura ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la derecha, en el sentido de los productos, y K aumenta. En el caso de la ecuación 15.23, incrementar la temperatura genera la formación de más CoCl_4^{2-} , como se observa en la figura 15.14(b).

En una reacción exotérmica ocurre lo opuesto. El calor se absorbe a medida que los productos se convierten en reactivos; por lo tanto, el equilibrio se desplace hacia la izquierda y K disminuye. Podemos resumir estos resultados de la siguiente manera:

Endotérmica: Aumentar T da por resultado que K aumente.

Exotérmica: Aumentar T da por resultado que K disminuya.

Enfriar una reacción tiene el efecto contrario. Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia el lado que produce calor. De esta manera, enfriar una reacción endotérmica ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, y la K disminuye. Observamos este efecto en la figura 15.14(c). Al enfriar una reacción exotérmica ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la derecha, y la K aumenta.

EJERCICIO RESUELTO 15.13

Uso del principio de Le Châtelier para predecir desplazamientos en el equilibrio

Considere el equilibrio



¿En qué sentido se desplazará el equilibrio cuando (a) se adiciona N_2O_4 , (b) se elimina el NO_2 , (c) la presión total aumenta por la adición de $\text{N}_2(\text{g})$, (d) el volumen aumenta, (e) la temperatura disminuye?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con una serie de cambios que se aplicarán a un sistema en equilibrio y se nos pide predecir qué efecto tendrán sobre la posición del equilibrio.

Estrategia: Podemos utilizar el principio de Le Châtelier para determinar los efectos de cada uno de estos cambios.

Resolución:

- (a) El sistema se ajustará para disminuir la concentración del N_2O_4 adicionado, de manera que el equilibrio se desplace hacia la derecha, en el sentido de los productos.
- (b) El sistema se ajustará para eliminar el NO_2 desplazándose hacia el lado que produce más NO_2 ; así, el equilibrio se desplace hacia la derecha.
- (c) La adición de N_2 incrementará la presión total del sistema, pero el N_2 no está involucrado en la reacción. Por lo tanto, las presiones parciales del NO_2 y del N_2O_4 no se modifican, y no existe desplazamiento en la posición del equilibrio.
- (d) Si el volumen aumenta, el sistema se desplazará en el sentido que ocupa un volumen mayor (más moléculas de gas), de esta manera, el equilibrio se desplace hacia la derecha (esto es lo opuesto al efecto observado en la figura 15.13, en donde el volumen disminuye).
- (e) La reacción es endotérmica, de modo que podemos considerar al calor como un reactivo del lado izquierdo de la ecuación. Al disminuir la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido que produce calor, de manera que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, hacia la formación de más N_2O_4 . Observe que sólo este último cambio influye también en el valor de la constante de equilibrio, K .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el caso de la reacción



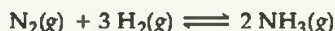
¿en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando (a) se elimina el $\text{Cl}_2(\text{g})$, (b) disminuye la temperatura, (c) aumenta el volumen del sistema de reacción, (d) se adiciona $\text{PCl}_3(\text{g})$?

Respuestas: (a) derecha, (b) izquierda, (c) derecha, (d) izquierda.

EJERCICIO RESUELTO 15.14

Predicción del efecto de la temperatura sobre K

(a) Utilizando los datos del calor de formación estándar del apéndice C, determine el cambio de entalpía estándar para la reacción



(b) Determine cómo debería cambiar la constante de equilibrio de esta reacción con la temperatura.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el cambio de entalpía estándar de la reacción y la forma en que la constante de equilibrio de la reacción varía con la temperatura.

Estrategia: Podemos utilizar las entalpías de formación estándar para calcular el ΔH° de la reacción. (b) Podemos entonces utilizar el principio de Le Châtelier para determinar qué efecto tendrá la temperatura sobre la constante de equilibrio.

TABLA 15.2 ■ Variación de K_p para el equilibrio $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ como una función de la temperatura

Temperatura (°C)	K_p
300	4.34×10^{-3}
400	1.64×10^{-4}
450	4.51×10^{-5}
500	1.45×10^{-5}
550	5.38×10^{-6}
600	2.25×10^{-6}

Resolución:

(a) Recuerde que el cambio de entalpía estándar para una reacción está dado mediante la suma de las entalpías de formación molares estándar de los productos, cada una multiplicada por su coeficiente en la ecuación química balanceada, menos las mismas cantidades para los reactivos. A 25 °C, ΔH_f° para el $\text{NH}_3(\text{g})$ es de -46.19 kJ/mol . Por definición, los valores de ΔH_f° para $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{N}_2(\text{g})$ son iguales a cero, debido a que las entalpías de formación de los elementos en su estado normal a 25 °C están definidas como cero (Sección 5.7). Debido a que se forman 2 moles de NH_3 , el cambio de entalpía total es

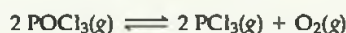
$$(2 \text{ moles})(-46.19 \text{ kJ/mol}) - 0 = -92.38 \text{ kJ}$$

(b) Debido a que la reacción directa es exotérmica, podemos considerar al calor como un producto de la reacción. Un incremento en la temperatura provoca que la reacción se desplace en el sentido de menos NH_3 y de más N_2 y H_2 . Este efecto se puede ver en los valores de K_p presentados en la tabla 15.2 ◀. Observe que K_p cambia de manera significativa con los cambios de temperatura y que es más grande a temperaturas más bajas.

Comentario: El hecho de que K_p para la formación de NH_3 a partir de N_2 y H_2 disminuya al aumentar la temperatura tiene un sentido muy práctico. Para formar NH_3 a una velocidad razonable se requiere de temperaturas elevadas. Sin embargo, a temperaturas elevadas, la constante de equilibrio es más pequeña y también el porcentaje de conversión de NH_3 es más pequeño. Para compensar lo anterior, se requieren presiones altas debido a que favorecen la formación de NH_3 .

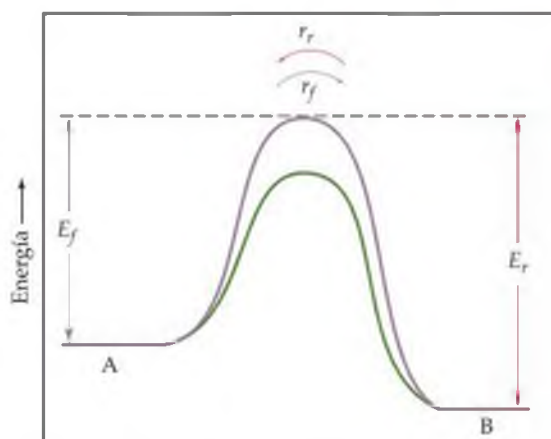
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos termodinámicos del apéndice C, determine el cambio de entalpía para la reacción



Utilice este resultado para determinar cómo debe cambiar la constante de equilibrio de la reacción con la temperatura.

Respuesta: $\Delta H^\circ = 508.3 \text{ kJ}$; la constante de equilibrio aumentará con el aumento de la temperatura.



Trayectoria de la reacción

▲ Figura 15.15 Efecto de un catalizador sobre el equilibrio.

En el equilibrio de la reacción hipotética $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, la velocidad de la reacción directa, r_d , es igual a la velocidad de la reacción inversa, r_i . La curva de color violeta representa la trayectoria sobre el estado de transición en la ausencia de un catalizador. Un catalizador disminuye la energía del estado de transición, como muestra la curva verde. Así, la energía de activación disminuye tanto para la reacción directa como para la reacción inversa. Como resultado, las velocidades de las reacciones directa e inversa en la reacción catalizada aumentan.

Efecto de los catalizadores

¿Qué sucede si agregamos un catalizador a un sistema químico en equilibrio? Como muestra la figura 15.15 ◀, un catalizador disminuye la barrera de activación entre los reactivos y los productos. La energía de activación de la reacción directa disminuye en la misma proporción que la reacción inversa. Por lo tanto, el catalizador aumenta las velocidades tanto de la reacción directa como de la inversa. Como resultado, *un catalizador aumenta la velocidad a la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla de equilibrio*. La presencia de un catalizador no influye en el valor de la constante de equilibrio de una reacción.

La velocidad a la cual una reacción se aproxima al equilibrio es una cuestión muy práctica. Como ejemplo, consideremos de nuevo la síntesis del amoníaco a partir de N_2 y H_2 . Al diseñar un proceso para la síntesis de amoníaco, Haber tuvo que tratar con una rápida disminución de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura, como muestra la tabla 15.2. A temperaturas lo suficientemente altas para alcanzar una velocidad de reacción satisfactoria, la cantidad de amoníaco que se forma es demasiado pequeña. La solución a este dilema fue desarrollar un catalizador capaz de producir una aproximación razonablemente rápida al equilibrio a una temperatura suficientemente baja, de modo que la constante de equilibrio fuera aún lo bastante grande. Por lo tanto, Haber se dedicó a investigar el desarrollo de un catalizador adecuado.

Después de probar con diferentes sustancias para ver cuál sería la más eficaz, Haber finalmente lo logró con una mezcla de hierro y óxidos metálicos. En la actualidad aún se utilizan variantes de las formulaciones originales del catalizador. Estos catalizadores hicieron posible la obtención de una aproximación al equilibrio razonablemente rápida a temperaturas de entre 400 y 500 °C, y con presiones de gas de entre 200 y 600 atm. Se necesita presiones elevadas para obtener un grado de conversión en el equilibrio satisfactorio. En la figura 15.10 puede ver que si se encontrara un catalizador mejorado (uno que llevara a cabo la reacción lo suficien-

temente rápido a una temperatura menor al intervalo entre los 400 y 500 °C) sería posible obtener el mismo grado de conversión en el equilibrio a presiones mucho más bajas. Esto daría por resultado grandes ahorros en el costo del equipo para la síntesis de amoníaco. En vista de la creciente demanda del nitrógeno como fertilizante, la fijación de éste es un proceso cada vez más importante.

PIÉNSELO UN POCO

¿Adicionar un catalizador tiene alguna influencia sobre la posición de un equilibrio?

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

A temperaturas cercanas a los 800 °C, el vapor que pasa sobre el coque (una forma de carbono que se obtiene a partir del carbón) reacciona para formar CO y H₂:



La mezcla de gases resultante es un combustible industrial muy importante llamado *gas de agua*. (a) A 800 °C la constante de equilibrio para esta reacción es $K_p = 14.1$. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio de H₂O, CO y H₂ en la mezcla de equilibrio a esta temperatura si comenzamos con carbono sólido y 0.100 mol de H₂O en un recipiente de 1.00 L? (b) ¿Cuál es la cantidad mínima de carbono necesaria para alcanzar el equilibrio bajo estas condiciones? (c) ¿Cuál es la presión total de equilibrio en el recipiente? (d) A 25 °C el valor de K_p para esta reacción es 1.7×10^{-21} . ¿Se trata de una reacción exotérmica o endotérmica? (e) ¿Para producir la máxima cantidad de CO y H₂ en el equilibrio es necesario aumentar o disminuir la presión del sistema?

SOLUCIÓN

(a) Para determinar las presiones parciales de equilibrio, utilizamos la ecuación del gas ideal, y determinamos primero la presión parcial inicial del hidrógeno.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}RT}{V} = \frac{(0.100 \text{ mol})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(1073 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 8.81 \text{ atm}$$

Luego, elaboramos una tabla con las presiones parciales iniciales y sus cambios a medida que se alcanza el equilibrio:

	C(s)	+	H ₂ O(g)	$\rightleftharpoons$	CO(g)	+	H ₂ (g)
Inicial			8.81 atm		0 atm		0 atm
Cambio			-x		+x		+x
Equilibrio			8.81 - x atm		x atm		x atm

No existen entradas en la tabla debajo de C(s) debido a que el reactivo, que es un sólido, no aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Al sustituir las presiones parciales de equilibrio de las otras especies en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción, obtenemos

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(x)(x)}{(8.81 - x)} = 14.1$$

Al multiplicar todo por el denominador obtenemos una ecuación cuadrática en x

$$x^2 = (14.1)(8.81 - x)$$

$$x^2 + 14.1x - 124.22 = 0$$

Al despejar x de esta ecuación utilizando la fórmula cuadrática obtenemos $x = 6.14 \text{ atm}$. De esta manera, las presiones parciales de equilibrio son $P_{\text{CO}} = x = 6.14 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = x = 6.14 \text{ atm}$ y $P_{\text{H}_2\text{O}} = (8.81 - x) = 2.67 \text{ atm}$.

(b) El inciso (a) muestra que $x = 6.14 \text{ atm}$ de H₂O debe reaccionar para que el sistema alcance el equilibrio. Podemos utilizar la ecuación del gas ideal para convertir esta presión parcial a una cantidad de moles.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(6.14 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K})(1073 \text{ K})} = 0.0697 \text{ mol}$$

Así, para alcanzar el equilibrio deben reaccionar 0.0697 mol de H_2O y la misma cantidad de C. Como resultado, debe haber al menos 0.0697 mol de C (0.836 g de C) presente entre los reactivos al inicio de la reacción.

(c) La presión total de equilibrio en el recipiente es simplemente la suma de las presiones parciales de equilibrio:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 2.67 \text{ atm} + 6.14 \text{ atm} + 6.14 \text{ atm} = 14.95 \text{ atm}$$

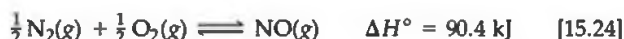
(d) Cuando explicamos el principio de Le Châtelier vimos que las reacciones endotérmicas exhiben un aumento de K_p al aumentar la temperatura. Debido a que la constante de equilibrio para esta reacción aumenta al aumentar la temperatura, la reacción debe ser endotérmica. A partir de las entalpías de formación dadas en el apéndice C, podemos comprobar nuestra predicción mediante el cálculo del cambio de entalpía para la reacción, $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +131.3 \text{ kJ}$. El signo positivo de ΔH° indica que la reacción es endotérmica.

(e) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una disminución en la presión ocasiona que un equilibrio gaseoso se desplace hacia el lado de la ecuación con el mayor número de moles de gas. En este caso existen 2 moles de gas en el lado del producto y solamente uno en el lado del reactivo. Por lo tanto, la presión debe disminuir para incrementar al máximo el rendimiento de CO y H_2 .

La química en acción

CONTROL DE LAS EMISIONES DE ÓXIDO NÍTRICO

La formación de NO a partir de N_2 y de O_2 es otro ejemplo interesante de la importancia práctica de los cambios en la constante de equilibrio y de la velocidad de reacción con la temperatura. La ecuación de equilibrio y el cambio de entalpía estándar para la reacción son

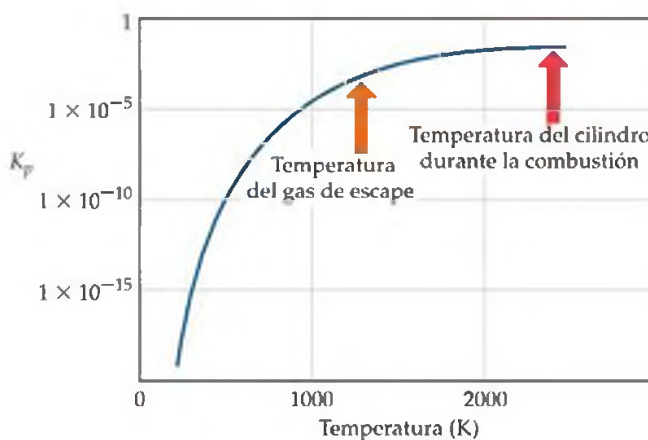


La reacción es endotérmica; es decir, absorbe calor al formar NO a partir de los elementos. Al aplicar el principio de Le Châtelier deducimos que un aumento en la temperatura desplazará el equilibrio hacia el sentido de mayor formación de NO. La constante de equilibrio K_p para la formación de 1 mol de NO a partir de sus elementos a 300 K es de tan sólo 10^{-15} . Por el contrario, a una temperatura más alta, de aproximadamente 2400 K, la constante de equilibrio es 10^{13} veces más grande, alrededor de 0.05. En la figura 15.16 aparece la forma en la que varía K_p de la ecuación 15.24 con la temperatura.

Esta gráfica ayuda a explicar por qué el NO es un problema de contaminación. En el cilindro de motor de automóvil moderno de alta compresión, las temperaturas durante la etapa ciclo en la que se quema el combustible pueden ser de aproximadamente 2400 K. Además, hay un gran exceso de aire en el cilindro. Estas condiciones favorecen la formación de un poco de NO. Sin embargo, después de la combustión los gases se enfrían con rapidez. Conforme la temperatura desciende, el equilibrio en la ecuación 15.24 se desplaza de manera importante hacia la izquierda (es decir, en el sentido del N_2 y O_2). Sin embargo, las temperaturas más bajas significan también que la velocidad de la reacción disminuye, por lo que el NO formado a temperaturas altas esencialmente se “congela” de esa forma conforme el gas se enfría.

Los gases que escapan del cilindro están todavía bastante calientes, quizá a unos 1200 K. A esta temperatura, como muestra la figura 15.16, la constante de equilibrio para la formación de NO es mucho más pequeña. Sin embargo, la velocidad de conversión de NO a N_2 y O_2 es demasiado lenta para permitir que se pierda mucho NO antes de que los gases se enfríen todavía más.

Cómo explicamos en el recuadro “La química en acción” de la sección 14.7, uno de los objetivos de los convertidores catalíticos de automóvil es lograr la conversión rápida de NO a N_2 y O_2 a la temperatura del gas de escape. Se han desarrollado algunos catalizadores para esta reacción que son razonablemente eficaces en las duras condiciones que se presentan en los sistemas de escape. De cualquier manera, los científicos e ingenieros están en continua búsqueda de nuevos materiales que proporcionen una catálisis aun más eficaz de la descomposición de los óxidos de nitrógeno.



▲ **Figura 15.16 Equilibrio y temperatura.** La gráfica muestra la manera en que la constante de equilibrio para la reacción $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$ varía como una función de la temperatura. La constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura debido a que la reacción es endotérmica. Es necesario utilizar una escala logarítmica para K_p debido a que los valores cambian en un intervalo muy grande.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 15.1 Una reacción química puede alcanzar un estado en el cual los procesos directo e inverso se lleven a cabo a la misma velocidad. Esta condición se llama **equilibrio químico**, y da por resultado la formación de una mezcla de equilibrio de los reactivos y los productos de la reacción. La composición de una mezcla de equilibrio no cambia con el tiempo.

Sección 15.2 Un equilibrio que se utiliza a través de este capítulo es la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Esta reacción es la base del **proceso Haber** para la producción de amoníaco. La relación entre las concentraciones de los reactivos y de los productos de un sistema en equilibrio está dada por la **ley de acción de masas**. Para una ecuación en equilibrio de la forma $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons d \text{D} + e \text{E}$, la **expresión de la constante de equilibrio** se escribe como

$$K_c = \frac{[\text{D}]^d [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

donde K_c es una constante llamada **constante de equilibrio**. Cuando el sistema en equilibrio de interés consta de gases, con frecuencia es conveniente expresar las concentraciones de los reactivos y de los productos en términos de las presiones de los gases:

$$K_p = \frac{(P_D)^d (P_E)^e}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

K_c y K_p están relacionados por la expresión $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$.

Sección 15.3 El valor de la constante de equilibrio cambia con la temperatura. Un valor grande de K_c indica que la mezcla de equilibrio contiene más productos que reactivos y por lo tanto se desplaza hacia el lado de los productos de la ecuación. Un valor pequeño de la constante de equilibrio significa que la mezcla de equilibrio contiene menos productos que reactivos y por lo tanto se desplaza hacia el lado de los reactivos. La expresión de la constante de equilibrio y la constante de equilibrio de una reacción inversa son los recíprocos de los valores de la reacción directa. Si una reacción es la suma de dos o más reacciones, su constante de equilibrio será el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

Sección 15.4 Los equilibrios en los que todas las sustancias se encuentran en la misma fase se llaman **equilibrios homogéneos**; en los **equilibrios heterogéneos** se presentan dos o más fases. Las concentraciones de sólidos y líquidos puros se omiten de la expresión de la constante de equilibrio en el caso de un equilibrio heterogéneo.

Sección 15.5 Si se conocen las concentraciones de todas las especies de un equilibrio, es posible utilizar la expresión de la constante de equilibrio para calcular el valor de la constante de equilibrio. Los cambios en las concentraciones de los reactivos y de los productos en vías de alcanzar el equilibrio están regidos por la estequiometría de la reacción.

Sección 15.6 El **cociente de reacción**, Q , se obtiene al sustituir las concentraciones o las presiones parciales de los reactivos y de los productos en cualquier punto durante una reacción en la expresión de la constante de equilibrio. Si el sistema está en equilibrio, $Q = K$. Sin embargo, si $Q \neq K$ el sistema no está en equilibrio. Cuando $Q < K$, la reacción se desplazará hacia el equilibrio mediante la formación de más productos (la reacción se desplaza de izquierda a derecha); cuando $Q > K$, la reacción avanzará de derecha a izquierda. Conocer el valor de K nos permite calcular las cantidades de equilibrio de los reactivos y los productos, con frecuencia mediante la resolución de una ecuación en la cual la incógnita es el cambio en la presión parcial o en la concentración.

Sección 15.7 El **principio de Le Châtelier** establece que si se perturba un sistema en equilibrio, el equilibrio se desplaza para disminuir al mínimo la influencia perturbadora. Según este principio, si se adiciona un reactivo o un producto a un sistema en equilibrio, el equilibrio se desplazará para consumir la sustancia adicionada. De manera similar se pueden deducir los efectos de extraer reactivos o productos y del cambio de la presión o el volumen de una reacción. Por ejemplo, si se reduce el volumen del sistema, el equilibrio se desplazará en el sentido que disminuyó el número de moléculas gaseosas. El cambio de entalpía de una reacción indica cómo influye un aumento de temperatura en el equilibrio: para una reacción endotérmica, un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha; para una reacción exotérmica, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda. Los catalizadores influyen en la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, pero no influyen en la magnitud de K .

HABILIDADES CLAVE

- Comprender qué significa el equilibrio químico y la manera en que se relaciona con las velocidades de la reacción.
- Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cualquier reacción.
- Relacionar K_c y K_p .
- Relacionar la magnitud de una constante de equilibrio con las cantidades relativas de los reactivos y de los productos presentes en una mezcla de equilibrio.
- Manipular la constante de equilibrio para reflejar los cambios en la ecuación química.

- Escribir la expresión de la constante de equilibrio para una reacción heterogénea.
- Calcular una constante de equilibrio a partir de mediciones de las concentraciones.
- Predecir el sentido de una reacción dada su constante de equilibrio y las concentraciones de los reactivos y de los productos.
- Calcular las concentraciones de equilibrio dada la constante de equilibrio y todas las concentraciones de equilibrio excepto una.
- Calcular las concentraciones de equilibrio dada la constante de equilibrio y las concentraciones iniciales.
- Comprender cómo la modificación de las concentraciones, el volumen o la temperatura de un sistema en equilibrio influye en la posición de equilibrio.

ECUACIONES CLAVE

$$K_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \quad [15.8]$$

Expresión de la constante de equilibrio para la reacción general del tipo $a A + b B \rightleftharpoons d D + e E$; las concentraciones están en equilibrio

$$K_p = \frac{(P_D)^d(P_E)^e}{(P_A)^a(P_B)^b} \quad [15.11]$$

Expresión de la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales de equilibrio

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad [15.14]$$

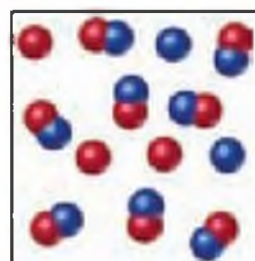
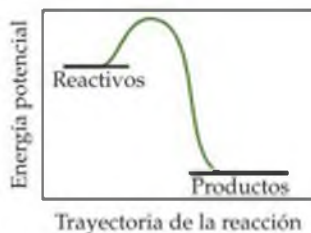
Relación de la constante de equilibrio basada en las presiones con la constante de equilibrio basada en la concentración

$$Q_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \quad [15.22]$$

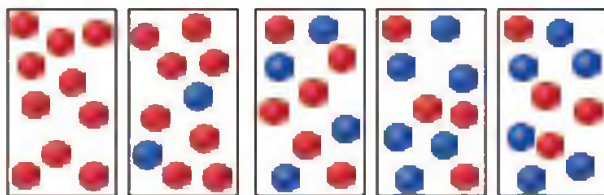
Cociente de reacción. Las concentraciones son para cualquier tiempo dado durante una reacción. Si las concentraciones se encuentran en equilibrio, entonces $Q_c = K_c$

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

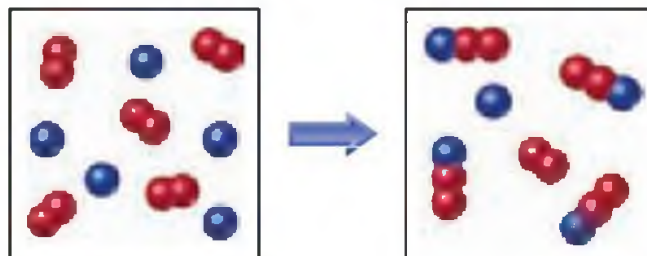
- 15.1** (a) De acuerdo con el siguiente perfil de energía, prediga si $k_d > k_i$ o $k_d < k_i$. (b) Mediante la ecuación 15.5, prediga si la constante de equilibrio para el proceso es mayor o menor que 1. [Sección 15.1]



- 15.2** Las figuras siguientes representan una reacción hipotética $A \rightarrow B$, en donde A se representa mediante esferas rojas y B se representa mediante esferas azules. La secuencia de izquierda a derecha representa al sistema con el paso del tiempo. ¿Las figuras representan el momento en que el sistema alcanza su estado de equilibrio? [Secciones 15.1 y 15.2]

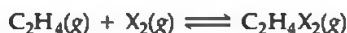


- 15.3** La figura siguiente representa una mezcla de equilibrio producida para una reacción del tipo $A + X \rightleftharpoons AX$. Si el volumen es de 1 L, ¿K es mayor o menor que 1? [Sección 15.2]

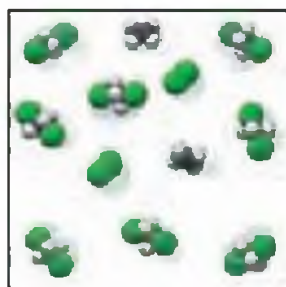


- 15.4** La figura siguiente representa una reacción que avanza hasta completarse. (a) Sean A = esferas rojas y B = esferas azules, escriba la ecuación balanceada de la reacción. (b) Escriba la expresión de la constante de equilibrio de la reacción. (c) Asuma que todas las moléculas se encuentran en fase gaseosa, calcule Δn , el cambio en el número de moléculas gaseosas que acompañan a la reacción. (d) ¿Cómo puede calcular K_p si conoce K_c a una temperatura en particular? [Sección 15.2]

15.5 El eteno (C_2H_4) reacciona con los halógenos (X_2) mediante la siguiente reacción:



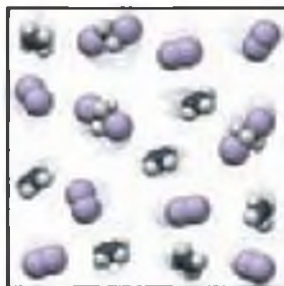
Las siguientes figuras representan las concentraciones en equilibrio a la misma temperatura cuando X_2 es Cl_2 (verde), Br_2 (café) e I_2 (púrpura). Clasifique los equilibrios de acuerdo con la constante de equilibrio más pequeña a la más grande. [Sección 15.3]



(a)

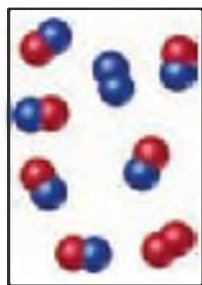


(b)

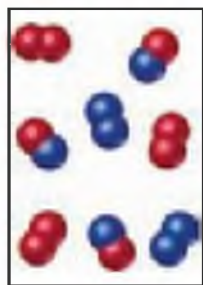


(c)

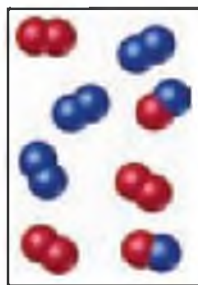
15.6 La reacción $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2 \text{AB}$ tiene una constante de equilibrio $K_c = 1.5$. Las figuras siguientes representan las mezclas de la reacción que contiene moléculas de A_2 (rojas), moléculas de B_2 (azules) y moléculas de AB . (a) ¿Qué mezcla de la reacción se encuentra en equilibrio? (b) Para las mezclas que no están en equilibrio, ¿de qué manera se lleva a cabo la reacción para alcanzarlo? [Secciones 15.5 y 15.6]



(i)

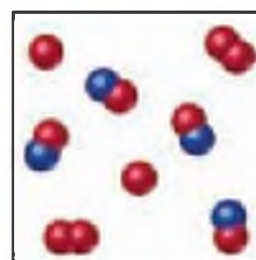


(ii)



(iii)

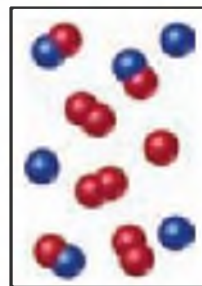
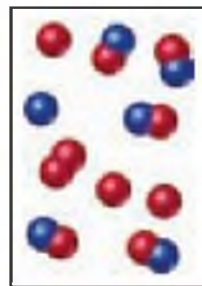
15.7 La reacción $\text{A}_2(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{g}) + \text{AB}(\text{g})$ tiene una constante de equilibrio $K_p = 2$. La figura siguiente muestra una mezcla que contiene átomos de A (rojos), moléculas de A_2 y moléculas de AB (rojas y azules). ¿Cuántos átomos de B se deben adicionar a la figura para ilustrar la mezcla de equilibrio? [Sección 15.6]



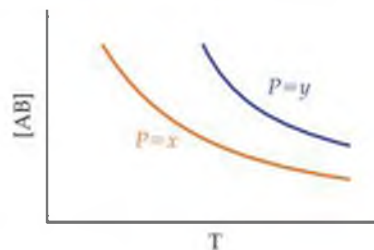
15.8 El diagrama anexo representa el estado de equilibrio para la reacción $\text{A}_2(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{AB}(\text{g})$. (a) Asuma que el volumen es de 1 L, y calcule la constante de equilibrio, K_c , para la reacción. (b) Si el volumen de la mezcla de equilibrio disminuye, ¿aumentará o disminuirá el número de moléculas de AB ? [Secciones 15.5 y 15.7]



15.9 La figura siguiente representa mezclas en equilibrio para la reacción $\text{A}_2 + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{AB}$ a (1) 300 K y (2) 500 K. Los átomos de A son rojos, y los átomos de B son azules. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? [Sección 15.7]



15.10 La siguiente gráfica representa el rendimiento del compuesto AB en equilibrio de la reacción $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{AB}(\text{g})$.



(a) ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica? (b) ¿ $P = x$ es mayor o menor que $P = y$? [Sección 15.7]

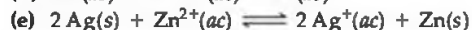
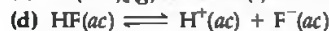
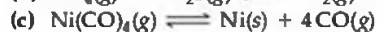
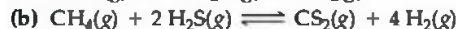
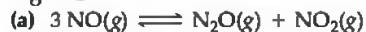
EJERCICIOS

Equilibrio: la constante de equilibrio

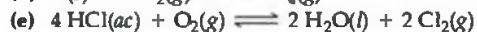
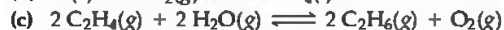
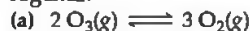
15.11 Suponga que las reacciones en fase gaseosa $A \longrightarrow B$ y $B \longrightarrow A$ son ambos procesos elementales con constantes de velocidad igual a $3.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $3.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. (a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para el equilibrio $A(g) \rightleftharpoons B(g)$? (b) ¿Cuál es mayor en el equilibrio, la presión parcial de A o la presión parcial de B? Explique su respuesta.

15.12 Considere la reacción $A + B \rightleftharpoons C + D$. Asuma que tanto la reacción directa como la reacción inversa son procesos elementales y el valor de la constante de equilibrio es muy grande. (a) ¿Qué especies predominan en el equilibrio, los reactivos o los productos? (b) ¿Qué reacción tiene una constante de velocidad más grande, la directa o la inversa? Explique su respuesta.

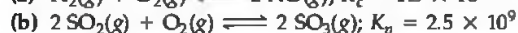
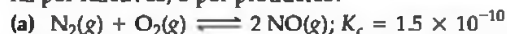
15.13 Escriba la expresión de K_c en las siguientes reacciones. En cada caso indique si la reacción es homogénea o heterogénea.



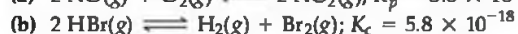
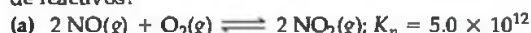
15.14 Escriba las expresiones de K_c en las siguientes reacciones. En cada caso indique si la reacción es homogénea o heterogénea.



15.15 Cuando las siguientes reacciones se encuentran en equilibrio, ¿la mezcla de equilibrio estará compuesta en su mayoría por reactivos, o por productos?



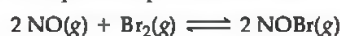
15.16 ¿Cuál de las siguientes reacciones está desplazada hacia la derecha, y favorece la formación de productos, y cuál está desplazada hacia la izquierda, y favorece la formación de reactivos?



15.17 Si $K_c = 0.042$ para $\text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(g)$ a 500 K, ¿cuál es el valor de K_p para la reacción a esta temperatura?

15.18 Calcule K_c a 303 K para $\text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(g)$ si $K_p = 34.5$ a esta temperatura.

15.19 La constante de equilibrio para la reacción



es $K_c = 1.3 \times 10^{-2}$ a 1000 K. (a) Calcule K_c para $2 \text{ NOBr}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}(g) + \text{Br}_2(g)$. (b) ¿A esta temperatura el equilibrio favorece a NO y Br_2 , o favorece a NOBr?

15.20 Considere el siguiente equilibrio:



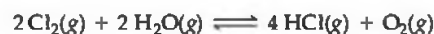
(a) Calcule K_p . (b) ¿La mezcla de equilibrio contiene en su mayoría H_2 y S_2 o H_2S ?

15.21 A 1000 K, $K_p = 1.85$ para la reacción



(a) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(g)$? (b) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2 \text{ SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3(g)$? (c) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción del inciso (b)?

15.22 Considere el siguiente equilibrio, para el cual $K_p = 0.0752$ a 480°C :



(a) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción de $4 \text{ HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$? (b) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HCl}(g) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(g)$? (c) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción en el inciso (b)?

15.23 Los siguientes equilibrios se alcanzaron a 823 K:

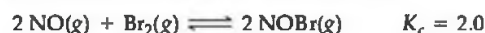


De acuerdo con estos equilibrios, calcule la constante de equilibrio para $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ a 823 K.

15.24 Considere el equilibrio



Calcule la constante de equilibrio K_p para esta reacción, dada la siguiente información (a 298 K):



15.25 El óxido de mercurio(II) se descompone en mercurio elemental y en oxígeno elemental: $2 \text{ Hg}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4 \text{ Hg}(l) + \text{O}_2(g)$. (a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción en términos de sus presiones parciales. (b) Explique por qué generalmente excluimos los sólidos y los líquidos puros de las expresiones de la constante de equilibrio.

15.26 Considere el equilibrio $\text{Na}_2\text{O}(s) + \text{SO}_2(g) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3(s)$.

(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción en términos de sus presiones parciales. (b) ¿Por qué no aparece la concentración de Na_2O en la expresión de la constante de equilibrio?

Cálculo de las constantes de equilibrio

15.27 El yoduro de hidrógeno gaseoso se coloca en un recipiente cerrado a 425°C , en donde se descompone parcialmente en hidrógeno y en yodo: $2 \text{ HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$. En el equi-

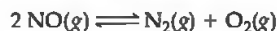
librio se encontró que $[\text{HI}] = 3.53 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 4.79 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{I}_2] = 4.79 \times 10^{-4} \text{ M}$. ¿Cuál es el valor de K_c a esta temperatura?

- 15.28** El metanol (CH_3OH) se produce comercialmente mediante la reacción catalizada de monóxido de carbono y de hidrógeno $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$. Se encontró que una mezcla de equilibrio dentro de un recipiente de 2.00 L contiene 0.0406 mol de CH_3OH , 0.170 mol de CO y 0.302 mol de H_2 a 500 K. Calcule K_c a esta temperatura.
- 15.29** El equilibrio $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NOCl(g)}$ se establece a 500 K. Una mezcla de equilibrio de los tres gases tiene las presiones parciales de 0.095 atm, 0.171 atm y 0.28 atm para NO , Cl_2 y NOCl , respectivamente. Calcule K_p para esta reacción a 500 K.
- 15.30** El tricloruro de fósforo y el gas cloro reaccionan para formar pentacloruro de fósforo gaseoso: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_5\text{(g)}$. Un recipiente para gases está cargado con una mezcla de $\text{PCl}_3\text{(g)}$ y $\text{Cl}_2\text{(g)}$, y se deja que alcance el equilibrio a 450 K. En el equilibrio las presiones parciales de los tres gases son $P_{\text{PCl}_3} = 0.124$ atm, $P_{\text{Cl}_2} = 0.157$ atm y $P_{\text{PCl}_5} = 1.3$ atm. (a) ¿Cuál es el valor de K_p a esta temperatura? (b) ¿El equilibrio favorece a los reactivos o a los productos?
- 15.31** Una mezcla de 0.10 mol de NO , 0.050 mol de H_2 y 0.10 mol de H_2O se coloca en un recipiente de 1.0 L a 300 K. Se establece el siguiente equilibrio:
- $$2\text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$$
- En el equilibrio $[\text{NO}] = 0.062$ M. (a) Calcule las concentraciones de equilibrio de H_2 , N_2 y H_2O . (b) Calcule K_c .
- 15.32** Una mezcla de 1.374 g de H_2 y 70.31 g de Br_2 se calienta en un recipiente de 2.00 L a 700 K. Estas sustancias reaccionan de la siguiente manera:
- $$\text{H}_2\text{(g)} + \text{Br}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{HBr(g)}$$
- En el equilibrio se encontró que el recipiente contiene 0.566 g de H_2 . (a) Calcule las concentraciones de equilibrio de H_2 , Br_2 y HBr . (b) Calcule K_c .
- 15.33** Una mezcla de 0.2000 mol de CO_2 , 0.1000 mol de H_2 y 0.1600 mol de H_2O se coloca en un recipiente de 2.000 L. A continuación se establece el equilibrio a 500 K:
- $$\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$$
- (a) Calcule las presiones parciales iniciales del CO_2 , H_2 y H_2O . (b) En el equilibrio $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.51$ atm. Calcule las presiones parciales de equilibrio de CO_2 , H_2 y CO . (c) Calcule K_p para la reacción.
- 15.34** Un matraz se carga con 1.500 atm de $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$ y 1.00 atm de $\text{NO}_2\text{(g)}$ a 25°C, y se alcanza el equilibrio siguiente:
- $$\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$$
- Después de alcanzar el equilibrio, la presión parcial de NO_2 es de 0.512 atm. (a) ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio del N_2O_4 ? (b) Calcule el valor de K_p para la reacción.

Aplicaciones de las constantes de equilibrio

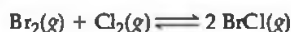
- 15.35** (a) ¿Cómo difiere un cociente de reacción de una constante de equilibrio? (b) Si $Q_c < K_c$, ¿en qué sentido se llevará a cabo una reacción con el objeto de alcanzar el equilibrio? (c) ¿Qué condición se debe cumplir de manera que $Q_c = K_c$?
- 15.36** (a) ¿Cómo se utiliza el cociente de reacción para determinar si un sistema está en equilibrio? (b) Si $Q_c > K_c$, ¿cómo debe proceder la reacción para alcanzar el equilibrio? (c) Al inicio de cierta reacción, sólo están presentes los reactivos; no se ha formado producto alguno. ¿Cuál es el valor de Q_c en este punto de la reacción?
- 15.37** A 100 °C la constante de equilibrio para la reacción $\text{COCl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ tiene el valor $K_c = 2.19 \times 10^{-10}$. ¿Estarán en equilibrio las siguientes mezclas COCl_2 , CO y Cl_2 a 100 °C? Si no es así, indique el sentido en el que la reacción se lleva a cabo para alcanzar el equilibrio. (a) $[\text{COCl}_2] = 2.00 \times 10^{-3}$ M, $[\text{CO}] = 3.3 \times 10^{-6}$ M, $[\text{Cl}_2] = 6.62 \times 10^{-6}$ M; (b) $[\text{COCl}_2] = 4.50 \times 10^{-2}$ M, $[\text{CO}] = 1.1 \times 10^{-7}$ M, $[\text{Cl}_2] = 2.25 \times 10^{-6}$ M; (c) $[\text{COCl}_2] = 0.0100$ M, $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 1.48 \times 10^{-6}$ M.
- 15.38** Como aparece en la tabla 15.2, K_p para el equilibrio
- $$\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)}$$
- es de 4.51×10^{-5} a 450 °C. Para cada una de las mezclas que aparecen a continuación, indique si la mezcla está en equilibrio a 450 °C. Si no lo está, indique el sentido (hacia los productos o hacia los reactivos) al que se debe desplazar la mezcla para alcanzar el equilibrio.
- (a) NH_3 a 98 atm, N_2 a 45 atm, H_2 a 55 atm;
 (b) NH_3 a 57 atm, N_2 a 143 atm, sin H_2 ;
 (c) NH_3 a 13 atm, N_2 a 27 atm, H_2 a 82 atm.
- 15.39** A 100 °C, $K_c = 0.078$ para la reacción
- $$\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$$
- En una mezcla de equilibrio de los tres gases, las concentraciones de SO_2Cl_2 y de SO_2 son de 0.108 M y 0.052 M, respectivamente. ¿Cuál es la presión parcial del Cl_2 en la mezcla de equilibrio?
- 15.40** A 900 K la siguiente reacción tiene $K_p = 0.345$:
- $$2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3\text{(g)}$$
- En una mezcla de equilibrio las presiones parciales de SO_2 y de O_2 son de 0.135 atm y de 0.455 atm, respectivamente. ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio del SO_3 en la mezcla?
- 15.41** (a) A 1285 °C la constante de equilibrio para la reacción $\text{Br}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{Br(g)}$ es $K_c = 1.04 \times 10^{-3}$. Un recipiente de 0.200 L que contiene una mezcla de equilibrio de los gases tiene 0.245 g de $\text{Br}_2\text{(g)}$ en él. ¿Cuál es la masa de $\text{Br}_2\text{(g)}$ en el recipiente? (b) Para la reacción $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI(g)}$, $K_c = 55.3$ a 700 K. En un matraz de 2.00 L que contiene una mezcla de equilibrio de los tres gases, hay 0.056 g de H_2 y 4.36 g de I_2 . ¿Cuál es la masa de HI en el matraz?
- 15.42** (a) A 800 K la constante de equilibrio para $\text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{I(g)}$ es de $K_c = 3.1 \times 10^{-5}$. Si una mezcla de equilibrio en un recipiente de 10.0 L contiene 2.67×10^{-2} g de $\text{I}_2\text{(g)}$, ¿cuántos gramos de I_2 existen en la mezcla? (b) Para $2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3\text{(g)}$, $K_p = 3.0 \times 10^4$ a 700 K. En un recipiente de 2.00 L la mezcla de equilibrio contiene 1.17 g de SO_3 y 0.105 g de O_2 . ¿Cuántos gramos de SO_2 existen en el recipiente?

- 15.43** A 2000 °C la constante de equilibrio de la reacción



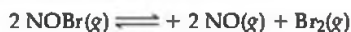
es $K_c = 2.4 \times 10^3$. Si la concentración inicial de NO es de 0.200 M, ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio para NO, N_2 y O_2 ?

- 15.44** Para el equilibrio



a 400 K, $K_c = 7.0$. Si 0.25 mol de Br_2 y 0.25 mol de Cl_2 se introducen en un recipiente de 1.0 L a 400 K, ¿cuáles serán las concentraciones de equilibrio de Br_2 , Cl_2 y BrCl ?

- 15.45** A 373 K, $K_p = 0.416$ para el equilibrio



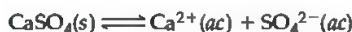
Si las presiones de NOBr(g) y de NO(g) son iguales, ¿cuál es la presión de equilibrio de $\text{Br}_2\text{(g)}$?

- 15.46** A 218 °C, $K_c = 1.2 \times 10^{-4}$ para el equilibrio



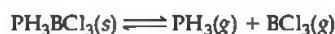
Calcule las concentraciones de equilibrio de NH_3 y H_2S si se coloca una muestra de NH_4HS sólido en un recipiente cerrado y se descompone hasta alcanzar el equilibrio.

- 15.47** Considere la reacción:



A 25 °C, la constante de equilibrio es $K_c = 2.4 \times 10^{-5}$ para la reacción. (a) Si se mezcla $\text{CaSO}_4\text{(s)}$ en exceso con agua a 25 °C para producir una disolución saturada de CaSO_4 , ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de Ca^{2+} y SO_4^{2-} ? (b) Si la disolución que resulta tiene un volumen de 3.0 L, ¿cuál es la masa mínima de $\text{CaSO}_4\text{(s)}$ necesaria para alcanzar el equilibrio?

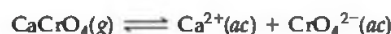
- 15.48** A 80 °C, $K_c = 1.87 \times 10^{-3}$ para la reacción



(a) Calcule las concentraciones de equilibrio de PH_3 y BCl_3 si se coloca una muestra de PH_3BCl_3 sólido en recipiente cerrado y se descompone hasta que se alcanza el equilibrio. (b) Si el matraz tiene un volumen de 0.500 L, ¿cuál es la masa mínima de $\text{PH}_3\text{BCl}_3\text{(s)}$ que se debe adicionar al matraz para alcanzar el equilibrio?

- 15.49** Para la reacción $\text{I}_2 + \text{Br}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{IBr(g)}$, $K_c = 280$ a 150 °C. Suponga que a 0.500 mol de IBr en un matraz de 1.00 L se le permite alcanzar el equilibrio a 150 °C. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de IBr , I_2 y Br_2 ?

- 15.50** A 25 °C la reacción



tiene una constante de equilibrio $K_c = 7.1 \times 10^{-4}$. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio del Ca^{2+} y CrO_4^{2-} en una disolución saturada de CaCrO_4 ?

Principio de Le Châtelier

- 15.51** Considere el equilibrio siguiente, para el cual $\Delta H < 0$



¿Cómo afectará cada uno de los cambios siguientes a una mezcla de equilibrio de los tres gases? (a) Se adiciona al sistema $\text{O}_2\text{(g)}$; (b) la mezcla de la reacción se calienta; (c) se duplica el volumen del recipiente de reacción; (d) se agrega un catalizador a la mezcla; (e) aumenta la presión total del sistema mediante la adición de un gas noble; (f) se elimina el $\text{SO}_3\text{(g)}$ del sistema.

- 15.52** Considere $4 \text{NH}_3\text{(g)} + 5 \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO(g)} + 6 \text{H}_2\text{O(g)}$, $\Delta H = -904.4 \text{ kJ}$. ¿Cómo afecta cada uno de los cambios siguientes el rendimiento de NO en el equilibrio? Responda aumenta, disminuye o no se modifica: (a) aumenta $[\text{NH}_3]$; (b) aumenta $[\text{H}_2\text{O}]$; (c) disminuye $[\text{O}_2]$; (d) disminuye el volumen del recipiente en el cual ocurre la reacción; (e) se agrega un catalizador; (f) aumenta la temperatura.

- 15.53** ¿Cómo afectan los siguientes cambios el valor de la constante de equilibrio para una reacción exotérmica en fase gaseosa?: (a) eliminación del reactivo o del producto, (b) disminución en el volumen, (c) disminución en la temperatura, (d) adición de un catalizador.

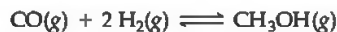
- 15.54** Para cierta reacción en fase gaseosa, la fracción de los productos en una mezcla de equilibrio se incrementa al aumentar la temperatura y aumentar el volumen del recipiente de reacción. (a) ¿Qué puede concluir respecto a la reacción de acuerdo con la influencia de la temperatura sobre el equilibrio? (b) ¿Qué puede concluir de la influencia del aumento del volumen?

- 15.55** Considere el siguiente equilibrio entre los óxidos de nitrógeno



(a) Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔH° para esta reacción. (b) ¿La constante de equilibrio de la reacción se incrementará o disminuirá con el aumento de temperatura? Explique su respuesta. (c) ¿A temperatura constante el cambio en el volumen de un recipiente afectará la fracción de los productos en la mezcla de equilibrio?

- 15.56** El metanol (CH_3OH) se puede preparar mediante la reacción de CO con H_2 :



(a) Utilice los datos termoquímicos del apéndice C para calcular ΔH° para esta reacción. (b) Para incrementar al máximo el rendimiento del metanol en el equilibrio, ¿utilizaría una temperatura alta o baja? (c) Para incrementar al máximo el rendimiento del metanol en el equilibrio, ¿utilizaría una presión alta o baja?

EJERCICIOS ADICIONALES

- 15.57** Se considera que tanto la reacción directa como la inversa en el siguiente equilibrio son etapas elementales:

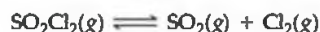


A 25 °C las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa son de $1.4 \times 10^{-28} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $9.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. (a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio a 25 °C? (b) ¿Los reactivos o los productos son más abundantes en el equilibrio?

- 15.58 Si $K_c = 1$ para el equilibrio $2 A(g) \rightleftharpoons B(g)$, ¿cuál es la relación entre $[A]$ y $[B]$ en equilibrio?

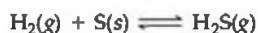
- 15.59 Una mezcla de CH_4 y H_2O se pasa sobre un catalizador de níquel a 1000 K. El gas generado se colecta en un matraz de 5.00 L y se encontró que contiene 8.62 g de CO , 2.60 g de H_2 , 43.0 g de CH_4 y 48.4 g de H_2O . Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio, calcule K_c y K_p para la reacción.

- 15.60 Cuando se colocan 2.00 mol de SO_2Cl_2 en un matraz de 2.00 L a 303 K, el 56% del SO_2Cl_2 se descompone en SO_2 y Cl_2 :



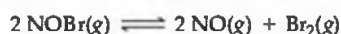
Calcule K_c para la reacción a esta temperatura.

- 15.61 Una mezcla de H_2S y $H_2S(g)$ está contenida en un recipiente de 1.0 L a 90 °C hasta que se alcanza el equilibrio siguiente:



En el equilibrio la mezcla contiene 0.46 g de H_2S y 0.40 g de H_2 . (a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción. (b) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a esta temperatura? (c) ¿Por qué podemos ignorar la cantidad de S al realizar el cálculo en el inciso (b)?

- 15.62 Una muestra de bromuro de nitrosilo ($NOBr$) se descompone de acuerdo con la siguiente ecuación



Una mezcla de equilibrio en un recipiente de 5.00 L a 100 °C contiene 3.22 g de $NOBr$, 3.08 g de NO y 4.19 g de Br_2 . (a) Calcule K_c . (b) ¿Cuál es la presión total que ejerce la mezcla de gases?

- 15.63 Considere la reacción hipotética $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$. Un matraz está cargado con 0.75 atm de A pura, después de lo cual se le permite alcanzar el equilibrio a 0 °C. En el equilibrio, la presión parcial de A es de 0.36 atm. (a) ¿Cuál es la presión total en el matraz cuando está en equilibrio? (b) ¿Cuál es el valor de K_p ?

- 15.64 Como aparece en la tabla 15.2, la constante de equilibrio para la reacción $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ es $K_p = 4.34 \times 10^{-3}$ a 300 °C. El NH_3 puro se coloca en un matraz de 1.00 L y se le permite alcanzar el equilibrio a esta temperatura. Existen 1.05 g de NH_3 en la mezcla de equilibrio. (a) ¿Cuáles son las masas de N_2 y de H_2 en la mezcla de equilibrio? (b) ¿Cuál es la masa inicial del amoníaco colocado en el recipiente? (c) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?

- 15.65 Para el equilibrio



$K_p = 8.5 \times 10^{-3}$ a 150 °C. Si se colocan 0.025 atm de IBr en un recipiente de 2.0 L, ¿cuál es la presión parcial de esta sustancia después de alcanzar el equilibrio?

- 15.66 Para el equilibrio



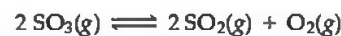
$K_p = 0.052$ a 60 °C. (a) Calcule K_c . (b) Se adiciona algo de PH_3BCl_3 sólido a un recipiente cerrado de 0.500 L a 60 °C; luego, el recipiente se carga con 0.0128 mol de $BCl_3(g)$. ¿Cuál es la concentración de equilibrio del PH_3 ?

- [15.67] El NH_4HS se introduce en un matraz al vacío a 24 °C. Se lleva a cabo la siguiente reacción:



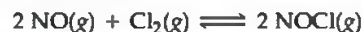
En el equilibrio la presión total (para NH_3 y H_2S consideradas juntas) es de 0.614 atm. ¿Cuál es el valor de K_p para este equilibrio a 24 °C?

- [15.68] Una muestra de 0.831 g de SO_3 se coloca en un recipiente de 1.00 L y se calienta a 1100 K. El SO_3 se descompone en SO_2 y en O_2 .



En el equilibrio la presión total en el recipiente es de 1.300 atm. Determine los valores de K_p y K_c para esta reacción a 1100 K.

- 15.69 El óxido nítrico (NO) reacciona fácilmente con gas cloro de la siguiente manera:



A 700 K la constante de equilibrio K_p para esta reacción es 0.26. Prediga el comportamiento de cada una de las siguientes mezclas a esta temperatura: (a) $P_{NO} = 0.15$ atm, $P_{Cl_2} = 0.31$ atm y $P_{NOCl} = 0.11$ atm; (b) $P_{NO} = 0.12$ atm, $P_{Cl_2} = 0.10$ atm y $P_{NOCl} = 0.050$ atm; (c) $P_{NO} = 0.15$ atm, $P_{Cl_2} = 0.20$ atm y $P_{NOCl} = 5.10 \times 10^{-3}$ atm.

- 15.70 A 900 °C, $K_c = 0.0108$ para la reacción



Una mezcla de $CaCO_3$, CaO y CO_2 se coloca en un recipiente de 10.0 L a 900 °C. Para las siguientes mezclas, ¿aumentará, disminuirá o quedará igual la cantidad de $CaCO_3$ mientras el sistema se aproxima al equilibrio?

- (a) 15.0 g $CaCO_3$, 15.0 g CaO y 4.25 g CO_2 ;
(b) 2.50 g $CaCO_3$, 25.0 g CaO y 5.66 g CO_2 ;
(c) 30.5 g $CaCO_3$, 25.5 g CaO y 6.48 g CO_2 .

- 15.71 Cuando 1.50 mol de CO_2 y 1.50 mol de H_2 se colocan en un recipiente de 0.750 L a 395 °C, se alcanza el equilibrio siguiente: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$. Si $K_c = 0.802$, ¿cuáles son las concentraciones de cada sustancia en la mezcla de equilibrio?

- 15.72 La constante en equilibrio K_c para $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ es 1.9 a 1000 K y 0.133 a 298 K. (a) Si se permite que C en exceso reaccione con 25.0 g de CO_2 en un recipiente de 3.00 L a 1000 K, ¿cuántos gramos de CO_2 se producen? (b) ¿Cuántos gramos de C se consumen? (c) Si se utiliza un recipiente más pequeño para la reacción, el rendimiento de CO será más grande o más pequeño? (d) Si la reacción es endotérmica, ¿de qué manera el aumento de temperatura afecta la constante de equilibrio?

- 15.73 En un proceso industrial, el NiO se reduce a níquel metálico mediante el uso de la reacción:



A 1600 K la constante de equilibrio de la reacción es $K_p = 6.0 \times 10^2$. Si en el horno se emplea una presión de CO de 150 torr y la presión total nunca excede 760 torr, ¿ocurrirá una reducción?

- [15.74] A 700 K la constante de equilibrio de la reacción



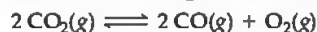
es $K_p = 0.76$. Un matraz se carga con 2.00 atm de CCl_4 , y entonces alcanza el equilibrio a 700 K. (a) ¿Qué fracción de CCl_4 se convierte en C y en Cl_2 ? (b) ¿Cuáles son las presiones parciales del CCl_4 y Cl_2 en el equilibrio?

- [15.75] La reacción $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ tiene $K_p = 0.0870$ a 300 °C. Un matraz se carga con PCl_3 0.50 atm, Cl_2 0.50 atm y PCl_5 0.20 atm a esta temperatura. (a) Utilice el cociente de reacción para determinar el sentido que la reacción debe tomar para alcanzar el equilibrio. (b) Calcule las presiones parciales de equilibrio de los gases. (c) ¿Qué efecto tendrá el incremento de volumen del sistema sobre la fracción molar de Cl_2 en la mezcla de equilibrio? (d) La reacción es exotérmica. ¿Qué efecto tendrá un aumento en la temperatura del sistema sobre la fracción molar de Cl_2 en la mezcla de equilibrio?

- [15.76] Una mezcla de equilibrio de H_2 , I_2 y HI a 458°C contiene 0.112 mol de H_2 , 0.112 mol de I_2 y 0.775 mol de HI en un recipiente de 5.00 L. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio cuando el equilibrio se reestablece mediante la adición de 0.100 mol de HI ?
- [15.77] Considere la reacción hipotética $\text{A(g)} + 2 \text{B(g)} \rightleftharpoons 2 \text{C(g)}$ para la cual $K_c = 0.25$ a cierta temperatura. Se carga un recipiente de reacción de 1.00 L con 1.00 mol del compuesto C, al cual se le permite alcanzar el equilibrio. Deje que la variable x represente el número de mol/L del compuesto A presente en el equilibrio. (a) En términos de x , ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de los compuestos B y C? (b) ¿Qué límites se deben colocar sobre el valor de x de tal manera que todas las concentraciones sean positivas? (c) Sustituya las concentraciones de equilibrio (en términos de x) en la expresión de la constante de equilibrio, derive una ecuación que se pueda resolver para x . (d) La ecuación para el inciso (c) es una ecuación cúbica (de la forma $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$). Por lo general, las ecuaciones cúbicas no se pueden resolver de manera cerrada (exacta). Sin embargo, se puede estimar la solución mediante la gráfica de la ecuación cúbica en el intervalo permitido para x que especificó en el inciso (b). El punto en el cual la ecuación cúbica

cruza el eje x es la solución. (e) De la gráfica del inciso (d), estime las concentraciones de equilibrio de A, B y C. (Sugerencia: puede comprobar la exactitud de su respuesta mediante la sustitución de estas concentraciones en la expresión de equilibrio).

- 15.78 A 1200 K, la temperatura aproximada de los gases de escape de los automóviles (Figura 15.16), K_p para la reacción



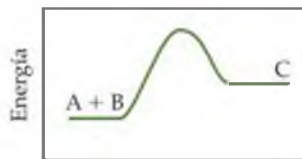
es de aproximadamente 1×10^{-13} . Asuma que el gas de escape (con una presión total de 1 atm) contiene 0.2% de CO, 12% de CO_2 y 3% de O_2 en volumen, ¿está el sistema en equilibrio con respecto a la reacción anterior? De acuerdo con su conclusión, ¿la concentración de CO en el escape aumentará o disminuirá mediante un catalizador que acelera la reacción anterior?

- 15.79 Suponga que trabaja en la oficina de patentes de Estados Unidos y una solicitud de patente llega a su escritorio, y afirma que se desarrolló un nuevo catalizador que es muy superior al catalizador Haber para la síntesis del amoníaco, debido a que el catalizador logra una conversión de equilibrio mucho mayor de N_2 y de H_2 en NH_3 que el catalizador Haber bajo las mismas condiciones. ¿Cuál sería su respuesta?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 15.80 Considere el equilibrio $\text{IO}_4^-(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^-(\text{ac})$, $K_c = 3.5 \times 10^{-2}$. Si comienzan con 20.0 mL de una disolución de NaIO_4 0.905 M, y después se diluye en agua a 250.0 mL, ¿cuál es la concentración de H_4IO_6^- en el equilibrio?
- 15.81 Considere los siguientes equilibrios en disolución acuosa:
- (i) $\text{Na(s)} + \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{Ag(s)}$
 - (ii) $3 \text{Hg(l)} + 2 \text{Al}^{3+}(\text{ac}) \rightleftharpoons 3 \text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Al(s)}$
 - (iii) $\text{Zn(s)} + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (a) Para cada reacción, escriba la expresión de la constante de equilibrio para K_c . (b) Mediante el uso de la información proporcionada en la tabla 4.5, prediga si K_c es grande ($K_c \gg 1$) o pequeña ($K_c \ll 1$). Explique su razonamiento. (c) A 25°C la reacción $\text{Cd(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + \text{Fe(s)}$ tiene $K_c = 6 \times 10^{-2}$. Si se adiciona Cd a la tabla 4.5, ¿esperaría que estuviera por arriba o por abajo del hierro? Explique su respuesta.
- 15.82 El cloruro de plata AgCl(s) , es un electrolito fuerte insoluble. (a) Escriba la ecuación para la disolución de AgCl(s) en $\text{H}_2\text{O(l)}$. (b) Escriba la expresión de K_c para la reacción del inciso (a). (c) De acuerdo con los datos termoquímicos del apéndice C y el principio de Le Châtelier, prediga si la solubilidad del AgCl en H_2O aumenta o disminuye con el aumento de la temperatura.
- 15.83 La reacción hipotética $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ se lleva a cabo en el sentido directo en una sola etapa. El perfil de energía de la reacción aparece en la siguiente gráfica. (a) ¿La reacción directa o la inversa es más rápida en el equilibrio? (b) ¿El equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos? (c) Por lo general, ¿cómo afectaría un catalizador al perfil de

energía? (d) ¿Cómo afectaría un catalizador la relación de las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa? (e) ¿Cómo esperaría que la constante de equilibrio de la reacción cambie al aumentar la temperatura?



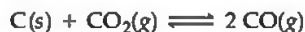
Trayectoria de la reacción

- [15.84] Considere el equilibrio $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ en el cual tanto las reacciones directa e inversa son reacciones elementales (de una sola etapa). Asuma que el único efecto de un catalizador sobre la reacción es disminuir las energías de activación de las reacciones directa e inversa, como aparece en la figura 15.15. Mediante el uso de la ecuación Arrhenius (Sección 14.5), pruebe que la constante de equilibrio es la misma para la reacción catalizada como para la no catalizada.
- [15.85] A 25°C la reacción



tiene $K_p = 0.120$. Se carga un matraz de 5.00 L con 0.300 g de $\text{H}_2\text{S(g)}$ puro a 25°C . Entonces el NH_4HS sólido se adiciona hasta que exista un exceso del sólido sin reaccionar. (a) ¿Cuál es la presión inicial de $\text{H}_2\text{S(g)}$ en el matraz? (b) ¿Por qué no ocurre reacción alguna hasta que se adiciona el NH_4HS ? (c) ¿Cuáles son las presiones parciales de NH_3 y de H_2S en el equilibrio? (d) ¿Cuál es la fracción molar de H_2S en la mezcla de gases en el equilibrio? (e) ¿Cuál es la masa mínima, en gramos, de NH_4HS que se debe adicionar al matraz para alcanzar el equilibrio?

- [15.86] Escriba la expresión de la constante de equilibrio para el equilibrio siguiente:



La tabla que se incluye a continuación muestra los porcentajes molares relativos de $\text{CO}_2(\text{g})$ y CO(g) a una presión total de 1 atm para distintas temperaturas. Calcule el valor de K_p a cada temperatura. ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica? Explique su respuesta.

Temperatura (°C)	CO_2 (mol %)	CO (mol %)
850	6.23	93.77
950	1.32	98.68
1050	0.37	99.63
1200	0.06	99.94

- 15.87 En la sección 11.5 definimos la presión de vapor de un líquido en términos de un equilibrio. (a) Escriba la ecuación que representa el equilibrio entre el agua líquida y el vapor de agua, y la expresión que corresponde a K_p . (b) Mediante el uso de los datos del apéndice B, proporcione el valor de K_p para esta reacción a 30 °C. (c) ¿Cuál es el valor de K_p para cualquier líquido en equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal del líquido?

- [15.88] El cloruro de polivinilo (PVC) es uno de los polímeros comerciales más importantes (Tabla 12.5). El PVC se fabrica mediante la polimerización por adición del cloruro de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$). El cloruro de vinilo se sintetiza a partir del etileno (C_2H_4) en un proceso de dos etapas que involucran a los siguientes equilibrios:



El producto del equilibrio 1 es 1,2-dicloroetano, un compuesto en el cual un átomo de Cl se enlaza con cada átomo C. (a) Represente las estructuras de Lewis para el $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ y $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. ¿Cuáles son los órdenes de los enlaces C—C en estos dos compuestos? (b) Utilice las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4) para estimar los cambios de entalpía en los dos equilibrios. (c) ¿Cómo varía el rendimiento de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ en el Equilibrio 1 con la temperatura y el volumen? (d) ¿Cómo varía el rendimiento de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ en el Equilibrio 2 con la temperatura y el volumen? (e) Busque los puntos de ebullición normales del 1,2-dicloroetano y del cloruro de vinilo en un libro de consulta, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. De acuerdo con estos datos, proponga el diseño de un reactor (análogo a la figura 15.2) que se pudiera utilizar para incrementar al máximo la cantidad de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ producido mediante los dos equilibrios.

CAPÍTULO

16

EQUILIBRIOS
ÁCIDO-BASE



DIVERSAS FRUTAS CÍTRICAS
(naranjas, limas, limones,
toronjas y mandarinas).

A CONTINUACIÓN...

16.1 Ácidos y bases: un repaso breve

Comenzamos con un repaso sobre las definiciones de ácido y base de Arrhenius.

16.2 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

Después aprenderemos las definiciones más generales de ácido y base de Brønsted-Lowry. Un ácido de Brønsted-Lowry es un *donador de protones* y una base de Brønsted-Lowry es un *aceptor de protones*. Dos especies que difieren por la presencia o ausencia de un protón se conocen como un *par conjugado ácido-base*.

16.3 La autoionización del agua

Veremos que la *autoionización* del agua produce concentraciones pequeñas de iones H_3O^+ y OH^- . La *constante de equilibrio* de la autoionización, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, define la relación entre las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en disoluciones acuosas.

16.4 La escala de pH

Utilizaremos la escala de pH ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$) para describir la acidez o basicidad de una disolución acuosa. Las disoluciones neutras tienen un $\text{pH} = 7$, las disoluciones ácidas tienen un pH menor que 7 y las disoluciones básicas tienen un pH mayor que 7.

16.5 Ácidos y bases fuertes

Clasificaremos los ácidos y las bases como electrolitos fuertes o débiles. Los ácidos y las bases *fuertes* son electrolitos fuertes, los cuales se ionizan o disocian por completo en una disolución acuosa. Los ácidos y las bases *débiles* son electrolitos débiles y por lo tanto sólo se ionizan parcialmente.

16.6 Ácidos débiles

Aprenderemos que la ionización de un ácido débil en agua es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio, K_a , que puede utilizarse para calcular el pH de una disolución ácida débil.

16.7 Bases débiles

Aprenderemos que la ionización de una base débil en agua es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio, K_b , que puede utilizarse para calcular el pH de una disolución básica débil.

16.8 Relación entre K_a y K_b

Veremos que existe una relación entre K_a y K_b de cualquier par conjugado *ácido-base*: $K_a \times K_b = K_w$. Así, entre más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.

16.9 Propiedades ácido-base de las disoluciones de sales

Analizaremos el hecho de que los iones de un compuesto iónico soluble (una sal) pueden funcionar como ácidos o bases de Brønsted-Lowry.

16.10 Comportamiento ácido-base y estructura química

Analizaremos la relación entre la estructura química y el comportamiento ácido-base.

16.11 Ácidos y bases de Lewis

Por último, aprenderemos las definiciones de los ácidos y las bases de Lewis. Un ácido de Lewis es un *aceptor de un par de electrones* y una base de Lewis es un *donador de un par de electrones*.

¿CUÁL ES EL ALIMENTO MÁS AGRIO QUE HA PROBADO? ¿Las frutas cítricas, como los limones que aparecen en la fotografía que inicia este capítulo? ¿Las cerezas amargas? ¿El ruibarbo? El sabor agrio de los alimentos se debe principalmente a la presencia de ácidos. El ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), el ácido málico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$),

el ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y el ácido ascórbico, también conocido como vitamina C ($\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$), están presentes en muchas frutas así como en ciertos vegetales, como el ruibarbo y los jitomates.

Los ácidos y las bases son importantes en numerosos procesos químicos que ocurren a nuestro alrededor; desde los procesos industriales hasta los biológicos, desde las reacciones en el laboratorio hasta las de nuestro ambiente. El tiempo requerido para que un objeto metálico inmerso en agua se corra, la capacidad de un ambiente acuático para dar soporte a la vida de peces y plantas, el destino de los contaminantes arrastrados del aire por la lluvia e incluso las velocidades de las reacciones que conservan nuestra vida dependen en gran medida de la acidez o basicidad de las disoluciones. De hecho, gran parte de la química puede comprenderse en términos de reacciones ácido-base.

En explicaciones anteriores hemos encontrado en muchas ocasiones ácidos y bases. Por ejemplo, una parte del capítulo 4 se enfocó en sus reacciones. Pero, ¿qué hace que una sustancia se comporte como un ácido o como una base? En este capítulo volveremos a analizar los ácidos y las bases enfocándonos en cómo se identifican y caracterizan. Para hacerlo, consideraremos su comportamiento tanto en términos de su estructura y enlaces como en términos de los equilibrios químicos en los que participan.

16.1 ÁCIDOS Y BASES: UN REPASO BREVE

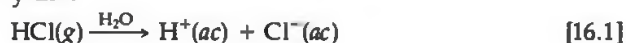
Desde los inicios de la química experimental, los científicos han reconocido a los ácidos y las bases por sus propiedades características. Los ácidos tienen un sabor agrio y ocasionan que ciertos tintes cambien de color (por ejemplo, el tornasol se vuelve rojo en contacto con los ácidos). De hecho, la palabra *ácido* proviene de la palabra en latín *acidus*, que significa agrio o acre. En contraste, las bases tienen un sabor amargo y se sienten resbalosas (el jabón es un buen ejemplo). La palabra *base* proviene del inglés antiguo que significa “ir hacia abajo” (las personas de habla inglesa aún utilizan la palabra *debase* en este sentido, lo que significa bajar el valor de algo; devaluar o rebajar). Cuando se adicionan bases a los ácidos, disminuyen la cantidad de ácido. De hecho, cuando se mezclan ácidos y bases en ciertas proporciones, sus propiedades características desaparecen por completo.  (Sección 4.3)

A través del tiempo, los químicos han buscado relacionar las propiedades de los ácidos y las bases con sus composiciones y estructuras moleculares. Para 1830 ya era evidente que todos los ácidos contienen hidrógeno, pero no todas las sustancias que contienen hidrógeno son ácidos. Durante la década de 1880, el químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927) vinculó el comportamiento ácido con la presencia de iones H^+ y el comportamiento básico con la presencia de iones OH^- en disoluciones acuosas.

Arrhenius definió a los ácidos como sustancias que producen iones H^+ en agua y a las bases como sustancias que producen iones OH^- en agua. De hecho, las propiedades de las disoluciones acuosas de ácidos, como el sabor agrio, se deben al $H^+(ac)$, mientras que las propiedades de las disoluciones acuosas de bases se deben al $OH^-(ac)$. Con el tiempo, el concepto de ácidos y bases de Arrhenius se estableció de la siguiente forma:

- Un *ácido* es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, aumenta la concentración de iones H^+ .
- Una *base* es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, aumenta la concentración de iones OH^- .

El cloruro de hidrógeno es un ácido de Arrhenius. El cloruro de hidrógeno gaseoso es muy soluble en agua debido a su reacción química con ésta, la cual produce iones hidratados H^+ y Cl^- :



La disolución acuosa de HCl se conoce como ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico concentrado tiene aproximadamente 37% de HCl en masa y es 12 M en HCl. Por otra parte, el hidróxido de sodio es una base de Arrhenius. Como el NaOH es un compuesto iónico, se disocia en iones Na^+ y OH^- cuando se disuelve en agua y por consiguiente libera iones OH^- en la disolución.



PIÉNSELO UN POCO

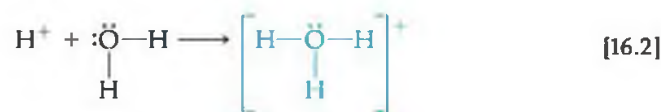
¿Cuáles son los dos iones principales de las definiciones de ácidos y bases de Arrhenius?

16.2 ÁCIDOS Y BASES DE BRØNSTED-LOWRY

El concepto de Arrhenius sobre los ácidos y las bases, aunque es útil, tiene limitaciones. Una de ellas es que está restringido a las disoluciones acuosas. En 1923 el químico danés Johannes Brønsted (1879-1947) y el químico inglés Thomas Lowry (1874-1936) propusieron de forma independiente una definición más general de los ácidos y las bases. Su concepto se basa en el hecho de que *las reacciones ácido-base involucran la transferencia de iones H^+ de una sustancia a otra.*

El ion H^+ en agua

En la ecuación 16.1 se muestra la ionización del cloruro de hidrógeno en agua para formar $H^+(ac)$. Un ion H^+ es sólo un protón sin electrón de valencia a su alrededor. Esta pequeña partícula con carga positiva interactúa intensamente con pares de electrones no enlazantes de moléculas de agua para formar iones hidrógeno hidratados. Por ejemplo, la interacción de un protón con una molécula de agua forma el ion hidronio, $H_3O^+(ac)$:

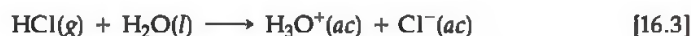


La formación de iones hidronio es una de las características más complejas de la interacción del ion H^+ con el agua líquida. De hecho, el ion H_3O^+ puede formar enlaces por puente de hidrógeno con moléculas adicionales de H_2O para generar cúmulos más grandes de iones hidrógeno hidratados, como $H_5O_2^+$ y $H_9O_4^+$ (Figura 16.1 ►).

Los químicos utilizan indistintamente $H^+(ac)$ y $H_3O^+(ac)$ para representar lo mismo, es decir, el protón hidratado es responsable de las propiedades características de las disoluciones acuosas de los ácidos. Por cuestiones de sencillez y conveniencia con frecuencia utilizamos $H^+(ac)$, como hicimos en la ecuación 16.1. Sin embargo, el ion $H_3O^+(ac)$ es la representación más cercana a la realidad.

Reacciones de transferencia de protones

Cuando analizamos con detalle la reacción que ocurre cuando el HCl se disuelve en agua, encontramos que la molécula de HCl transfiere en realidad un ion H^+ (un protón) a una molécula de agua, como ilustra la figura 16.2 ►. De este modo, podemos representar la reacción que ocurre entre una molécula de HCl y una molécula de agua para formar iones hidronio y cloruro:



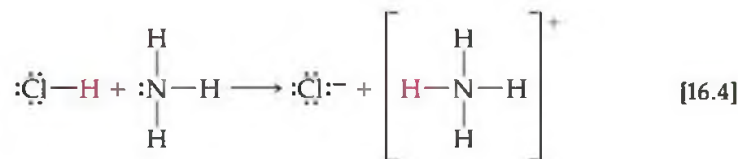
La molécula polar H_2O promueve la ionización de los ácidos en disoluciones acuosas aceptando un protón para formar H_3O^+ .

Brønsted y Lowry propusieron definiciones de ácidos y bases en términos de su capacidad de transferir protones:

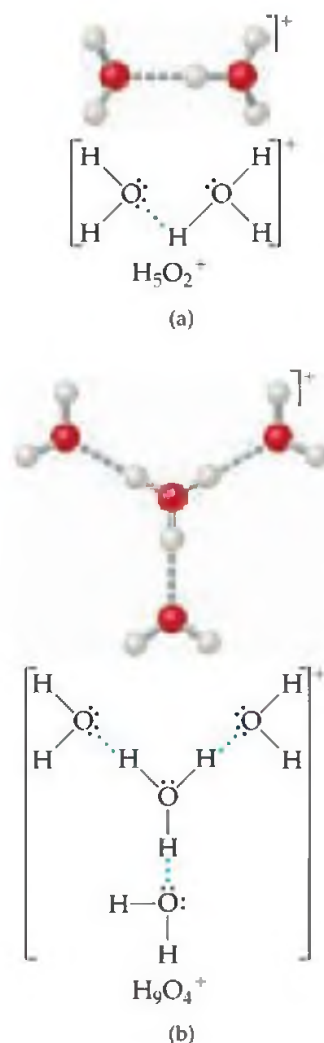
- Un **ácido** es una sustancia (molécula o ion) que dona un protón a otra sustancia.
- Una **base** es una sustancia que acepta un protón.

Entonces, cuando el HCl se disuelve en agua (Ecuación 16.3), el HCl actúa como un **ácido de Brønsted-Lowry** (dona un protón al H_2O) y el H_2O actúa como una **base de Brønsted-Lowry** (acepta un protón del HCl).

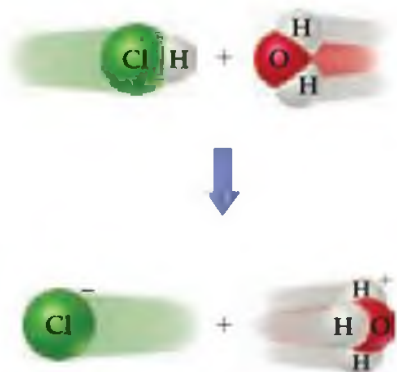
Como el énfasis del concepto Brønsted-Lowry se encuentra en la transferencia de protones, el concepto también aplica a reacciones que no ocurren en las disoluciones acuosas. Por ejemplo, en el caso de la reacción entre el HCl y el NH_3 se transfiere un protón del ácido HCl hacia la base NH_3 :



Esta reacción puede ocurrir en la fase gaseosa. La película de niebla blanca que se forma en las ventanas de los laboratorios de química general y en el material de vidrio del laboratorio se debe principalmente al NH_4Cl formado por la reacción en fase gaseosa del HCl y el NH_3 (Figura 16.3 ▼).



▲ **Figura 16.1 Iones hidronio hidratados.** Estructuras de Lewis y modelos moleculares del $H_5O_2^+$ y $H_9O_4^+$. Existe bastante evidencia experimental de la existencia de ambas especies.



▲ **Figura 16.2 Reacción de transferencia de protones.** Cuando se transfiere un protón del HCl al H_2O , el HCl actúa como el ácido de Brønsted-Lowry y el H_2O actúa como la base de Brønsted-Lowry.



▲ **Figura 16.3** Reacción ácido-base en fase gaseosa. El $\text{HCl}(g)$ que escapa del ácido clorhídrico concentrado (acid hydrochloric) y el $\text{NH}_3(g)$ que escapa del amoníaco acuoso (ammonium hydroxide) se combinan para formar una niebla blanca de $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$.

Consideremos otro ejemplo que compare la relación entre las definiciones de ácidos y bases de Arrhenius y las de Brønsted-Lowry, una disolución acuosa de amoníaco, en la que ocurre el siguiente equilibrio:



El amoníaco es una base de Arrhenius ya que al agregarla al agua da lugar a un aumento de la concentración de $\text{OH}^-(ac)$. Es una base Brønsted-Lowry porque acepta un protón del H_2O . La molécula de H_2O en la ecuación 16.5 actúa como un ácido de Brønsted-Lowry porque dona un protón a la molécula de NH_3 .

Un ácido y una base siempre actúan de manera conjunta para transferir un protón. En otras palabras, una sustancia puede funcionar como un ácido sólo si otra sustancia se comporta simultáneamente como una base. Para que sea un ácido de Brønsted-Lowry, una molécula o ion debe tener un átomo de hidrógeno que pueda perder en forma de ion H^+ . Para que sea una base de Brønsted-Lowry, una molécula o ion debe tener un par de electrones no enlazantes que puede utilizar para enlazar al ion H^+ .

Algunas sustancias pueden actuar como un ácido en una reacción y como una base en otra. Por ejemplo, el H_2O es una base de Brønsted-Lowry cuando reacciona con HCl (Ecuación 16.3) y un ácido de Brønsted-Lowry cuando reacciona con NH_3 (Ecuación 16.5). Una sustancia que es capaz de actuar como un ácido o como una base se conoce como **anfótera**. Una sustancia anfótera actúa como una base cuando se combina con algo más fuertemente ácido que ella, y como un ácido cuando se combina con algo más fuertemente básico que ella.

PIÉNSELO UN POCO

En la reacción directa, ¿qué sustancia actúa como la base de Brønsted-Lowry?
 $\text{HSO}_4^-(ac) + \text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(ac) + \text{NH}_4^+(ac)$?

Pares conjugados ácido-base

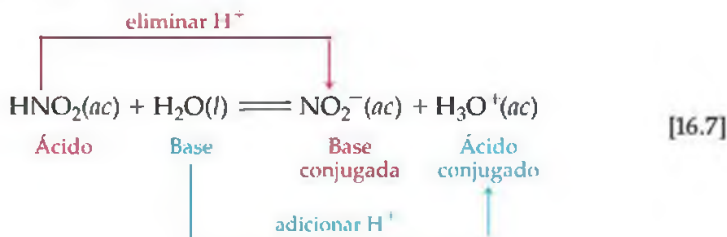
En cualquier equilibrio ácido-base tanto la reacción directa (hacia la derecha) como la reacción inversa (hacia la izquierda) involucran la transferencia de protones. Por ejemplo, considere la reacción de un ácido, el cual indicaremos como HX , con agua:



En la reacción directa el HX le dona un protón al H_2O . Por lo tanto, el HX es el ácido de Brønsted-Lowry y el H_2O es la base de Brønsted-Lowry. En la reacción inversa el ion H_3O^+ le dona un protón al ion X^- , por lo que el H_3O^+ es el ácido y el X^- es la base. Cuando el ácido HX dona un protón, queda una sustancia X^- , la cual puede actuar como una base. Asimismo, cuando el H_2O actúa como una base, genera H_3O^+ , el cual puede actuar como un ácido.

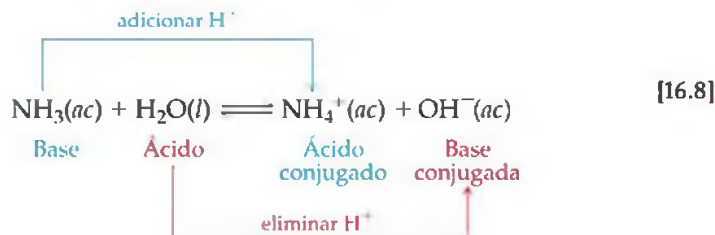
Un ácido y una base como HX y X^- que sólo difieren en la presencia o ausencia de un protón se conocen como **par conjugado ácido-base**.^{*} Todo ácido tiene una **base conjugada**, la cual se forma eliminando un protón del ácido. Por ejemplo, el OH^- es la base conjugada del H_2O y el X^- es la base conjugada del HX . De forma similar, toda base está asociada con un **ácido conjugado**, el cual se forma adicionando un protón a la base. Así, el H_3O^+ es el ácido conjugado del H_2O y el HX es el ácido conjugado del X^- .

En cualquier reacción ácido-base (transferencia de protones) podemos identificar dos conjuntos de pares ácido-base. Por ejemplo, considere la reacción entre el ácido nitroso (HNO_2) y el agua:



^{*}La palabra conjugado significa "unidos como un par".

De forma similar, en el caso de la reacción entre el NH_3 y el H_2O (Ecuación 16.5), tenemos



■ EJERCICIO RESUELTO 16.1 | Identificar ácidos y bases conjugados

(a) ¿Cuál es la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos: HClO_4 , H_2S , PH_4^+ , HCO_3^- ? (b) ¿Cuál es el ácido conjugado de cada una de las siguientes bases: CN^- , SO_4^{2-} , H_2O , HCO_3^- ?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide dar la base conjugada de una serie de especies y dar el ácido conjugado de otra serie de especies.

Estrategia: La base conjugada de una sustancia es simplemente la sustancia original menos un protón y el ácido conjugado de una sustancia es la sustancia original más un protón.

Resolución: (a) El HClO_4 menos un protón (H^+) es ClO_4^- . Las otras bases conjugadas son HS^- , PH_3 y CO_3^{2-} . (b) El CN^- más un protón (H^+) es HCN . Los otros ácidos conjugados son HSO_4^- , H_3O^+ y H_2CO_3 .

Observe que el ion hidrógeno carbonato o carbonato ácido (HCO_3^-) es un anfótero. Puede actuar como ácido o como base.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula del ácido conjugado para cada una de las siguientes especies: HSO_3^{3-} , F^- , PO_4^{3-} , CO .

Respuestas: H_2SO_3 , HF , HPO_4^{2-} , HCO^+ .

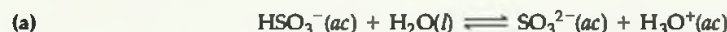
■ EJERCICIO RESUELTO 16.2 | Escribir ecuaciones para reacciones de transferencia de protones

El ion hidrógeno sulfito o sulfito ácido (HSO_3^-) es un anfótero. (a) Escriba una ecuación para la reacción de HSO_3^- con agua, en la que el ion actúe como un ácido. (b) Escriba una ecuación para la reacción de HSO_3^- con agua, en la que el ion actúe como una base. En ambos casos identifique los pares conjugados ácido-base.

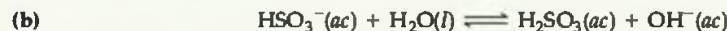
SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Se nos pide escribir dos ecuaciones que representen reacciones entre el HSO_3^- y el agua, una en la que el HSO_3^- debe donarle un protón al agua y por consiguiente actuar como un ácido de Brønsted-Lowry y una en la que el HSO_3^- debe aceptar un protón del agua y por consiguiente actuar como una base. También se nos pide identificar los pares conjugados en cada ecuación.

Resolución:



Los pares conjugados en esta ecuación son HSO_3^- (ácido) y SO_3^{2-} (base conjugada); y H_2O (base) y H_3O^+ (ácido conjugado).



Los pares conjugados en esta ecuación son H_2O (ácido) y OH^- (base conjugada) y HSO_3^- (base) y H_2SO_3 (ácido conjugado).

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando el óxido de litio (Li_2O) se disuelve en agua, la disolución se vuelve básica a partir de la reacción del ion óxido (O^{2-}) con agua. Escriba la reacción que ocurre e identifique los pares conjugados ácido-base.

Respuesta: $\text{O}^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{OH}^-(ac) + \text{OH}^-(ac)$. El OH^- es el ácido conjugado de la base O^{2-} . El OH^- también es la base conjugada del ácido H_2O .

Fuerzas relativas de ácidos y bases

Algunos ácidos son mejores donadores de protones que otros; asimismo, algunas bases son mejoresceptoras de protones que otras. Si clasificamos a los ácidos de acuerdo con su capacidad de donar un protón, encontramos que entre más fácil una

sustancia cede un protón, su base conjugada con menos facilidad acepta un protón. De forma similar, entre más fácil una base acepta un protón, su ácido conjugado con menos facilidad cede un protón. En otras palabras, *entre más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada; entre más fuerte es una base, más débil es su ácido conjugado*. Entonces, si sabemos algo sobre la fuerza de un ácido (su capacidad de donar protones), también sabemos algo sobre la fuerza de su base conjugada (su capacidad de aceptar protones).

La figura 16.4 ◀ ilustra la relación inversa entre las fuerzas de los ácidos y las fuerzas de sus bases conjugadas. Aquí hemos agrupado los ácidos y las bases en tres amplias categorías de acuerdo con su comportamiento en el agua.

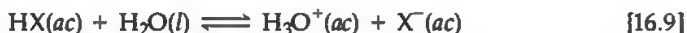
1. Un *ácido fuerte* transfiere por completo sus protones al agua y no quedan moléculas sin disociar en la disolución.  (Sección 4.3) Su base conjugada tiene una tendencia *insignificante* a protonarse (a extraer protones) en una disolución acuosa.
2. Un *ácido débil* sólo se disocia parcialmente en disolución acuosa y por lo tanto existe en la disolución como una mezcla de moléculas de ácido y sus iones que lo forman. La base conjugada de un ácido débil muestra una ligera capacidad de eliminar protones del agua (*la base conjugada de un ácido débil es una base débil*).
3. Una sustancia con una *acidez insignificante*, como el CH_4 , contiene hidrógeno pero no presenta un comportamiento ácido alguno en el agua. Su base conjugada es una base fuerte, que reacciona por completo con el agua extrayendo protones para formar iones OH^- .

▲ Figura 16.4 Fuerzas relativas de algunos pares conjugados ácido-base. Los dos miembros de cada par se presentan en posiciones opuestas una de otra en las dos columnas. La fuerza de los ácidos disminuye de arriba hacia abajo, mientras que la fuerza de sus bases conjugadas aumenta de arriba hacia abajo.

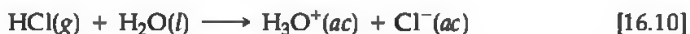
PIÉNSELO UN POCO

Utilizando las tres categorías anteriores, especifique la fuerza del HNO_3 y la fuerza de su base conjugada, NO_3^- .

Podemos considerar que las reacciones de transferencia de protones están regidas por las capacidades relativas de dos bases para extraer protones. Por ejemplo, considere la transferencia de protones que ocurre cuando un ácido HX se disuelve en agua:



Si el H_2O (la base en la reacción directa) es una base más fuerte que X^- (la base conjugada del HX), entonces el H_2O extraerá el protón del HX para producir H_3O^+ y X^- . Como resultado, el equilibrio se desplazará hacia la derecha. Esto describe el comportamiento de un ácido fuerte en agua. Por ejemplo, cuando el HCl se disuelve en agua, la disolución consiste casi completamente en iones H_3O^+ y Cl^- con una concentración insignificante de moléculas de HCl .



El H_2O es una base más fuerte que el Cl^- (Figura 16.4), por lo que el H_2O adquiere el protón para convertirse en el ion hidronio.

Cuando el X^- es una base más fuerte que el H_2O , el equilibrio se desplazará hacia la izquierda. Esta situación se presenta cuando HX es un ácido débil. Por ejemplo, una disolución acuosa de ácido acético (CH_3COOH) consiste principalmente en moléculas de CH_3COOH con relativamente pocos iones H_3O^+ y CH_3COO^- .



El CH_3COO^- es una base más fuerte que el H_2O (Figura 16.4) y por lo tanto extrae el protón del H_3O^+ .

A partir de estos ejemplos concluimos que *en toda reacción ácido-base la posición del equilibrio favorece la transferencia del protón desde el ácido más fuerte hasta la base más fuerte para formar el ácido más débil y la base más débil*. Como resultado, la mezcla de equilibrio contiene más del ácido más débil y de la base más débil y menos del ácido más fuerte y de la base más fuerte.

■ EJERCICIO RESUELTO 16.3 Predicción de la posición de un equilibrio de transferencia de protones

Para la siguiente reacción de transferencia de protones, utilice la figura 16.4 para predecir si el equilibrio está desplazado de manera predominante hacia la izquierda (es decir, $K_c < 1$) o hacia la derecha ($K_c > 1$):



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide predecir si el equilibrio mostrado está desplazado hacia la derecha, favoreciendo a los productos, o hacia la izquierda, favoreciendo a los reactivos.

Estrategia: Ésta es una reacción de transferencia de protones y la posición del equilibrio favorecerá que el protón se transfiera hacia la base más fuerte de las dos. Las dos bases en la ecuación son CO_3^{2-} , la base de la reacción directa como está escrita y SO_4^{2-} , la base conjugada del HSO_4^- . Podemos encontrar las posiciones relativas de estas dos bases en la figura 16.4 para determinar cuál es la base más fuerte.

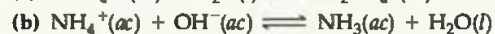
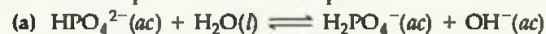
Resolución: El CO_3^{2-} aparece más abajo en la columna de la derecha de la figura 16.4 y por lo tanto es una base más fuerte que el SO_4^{2-} . Por lo tanto, el CO_3^{2-} obtendrá de manera preferente el protón para convertirse en HCO_3^- , mientras que el SO_4^{2-} permanecerá casi sin protonar. El equilibrio resultante estará desplazado hacia la derecha, favoreciendo a los productos (es decir, $K_c > 1$).



Comentario: De los dos ácidos de la ecuación, HSO_4^- y HCO_3^- , el más fuerte cede un protón más fácilmente, mientras que el más débil tiende a retener su protón. Así, el equilibrio favorece el sentido en el que el protón se separa desde el ácido más fuerte para unirse a la base más fuerte.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

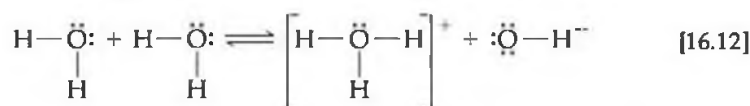
Para cada una de las siguientes reacciones, utilice la figura 16.4 para predecir si el equilibrio está desplazado de manera predominante hacia la izquierda o hacia la derecha:



Respuestas: (a) izquierda, (b) derecha.

16.3 LA AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

Una de las propiedades químicas más importantes del agua es su capacidad de actuar como un ácido o una base Brønsted, de acuerdo con las circunstancias. En la presencia de un ácido, el agua actúa como un aceptor de protones; en presencia de una base, el agua actúa como un donador de protones. De hecho, una molécula de agua puede donar un protón a otra molécula de agua:



A este proceso se le conoce como **autoionización del agua**. Ninguna molécula individual permanece ionizada por mucho tiempo; las reacciones son en extremo rápidas

en ambas direcciones. A temperatura ambiente sólo aproximadamente dos de cada 10^9 moléculas se ionizan en cualquier momento determinado. Así, el agua pura consiste casi por completo en moléculas de H_2O y es muy mala conductora de la electricidad. Sin embargo, como veremos pronto, la autoionización del agua es muy importante.

El producto iónico del agua

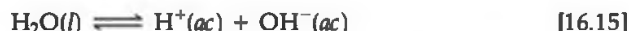
Como la autoionización del agua (Ecuación 16.12) es un proceso de equilibrio, escribimos la siguiente expresión de la constante de equilibrio para ésta:

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad [16.13]$$

El término $[\text{H}_2\text{O}]$ se excluye de la expresión de la constante de equilibrio debido a que excluimos las concentraciones de los sólidos y líquidos puros.  (Sección 15.4) Como esta expresión de la constante de equilibrio se refiere en específico a la autoionización del agua, utilizamos el símbolo K_w para denotar a la constante de equilibrio, la cual conocemos como la **constante del producto iónico del agua**. A 25 °C, K_w es igual a 1.0×10^{-14} . Entonces, tenemos

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad [16.14]$$

Debido a que utilizamos H^+ (*ac*) y H_3O^+ (*ac*) de modo indistinto para representar al protón hidratado, la reacción de autoionización del agua también puede escribirse como



Asimismo, la expresión para K_w puede escribirse en términos de H_3O^+ o H^+ y K_w tiene el mismo valor en cualquier caso:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad [16.16]$$

Esta expresión de la constante de equilibrio y el valor de K_w a 25 °C son muy importantes y debe aprenderlas de memoria.

Lo que hace que la ecuación 16.16 sea útil en particular es que se aplica al agua pura y a cualquier disolución acuosa. Aunque el equilibrio entre H^+ (*ac*) y OH^- (*ac*) así como otros equilibrios iónicos se ven afectados de alguna manera por la presencia de iones adicionales en la disolución, se acostumbra ignorar estos efectos iónicos, excepto cuando se requiere de gran exactitud. Entonces, la ecuación 16.16 se considera válida para cualquier disolución acuosa diluida y puede utilizarse para calcular $[\text{H}^+]$ (si se conoce $[\text{OH}^-]$) o $[\text{OH}^-]$ (si se conoce $[\text{H}^+]$).

Se dice que una disolución en la que $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ es *neutra*. En la mayoría de las disoluciones, las concentraciones de H^+ y OH^- son distintas. Conforme aumenta la concentración de uno de estos iones, la concentración del otro debe disminuir, de tal forma que el producto de sus concentraciones sea igual a 1.0×10^{-14} . En disoluciones ácidas, la $[\text{H}^+]$ excede a la $[\text{OH}^-]$. En disoluciones básicas, la $[\text{OH}^-]$ excede a la $[\text{H}^+]$.

EJERCICIO RESUELTO 16.4 | Cálculo de $[\text{H}^+]$ para el agua pura

Calcule los valores de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en una disolución neutra a 25 °C.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar las concentraciones de los iones H^+ y OH^- en una disolución neutra a 25 °C.

Estrategia: Utilizaremos la ecuación 16.16 y el hecho de que, por definición, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ en una disolución neutra.

Resolución: Representaremos con x la concentración de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en una disolución neutra. Esto da

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= (x)(x) = 1.0 \times 10^{-14} \\ x^2 &= 1.0 \times 10^{-14} \\ x &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

En una disolución ácida $[\text{H}^+]$ es mayor que $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$; en una disolución básica $[\text{OH}^-]$ es menor que $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique si las disoluciones con cada una de las siguientes concentraciones iónicas son neutras, ácidas o básicas: (a) $[H^+] = 4 \times 10^{-9} M$; (b) $[OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$; (c) $[OH^-] = 7 \times 10^{-13} M$.

Respuestas: (a) básica; (b) neutra; (c) ácida.

EJERCICIO RESUELTO 16.5 | Cálculo de $[H^+]$ a partir de $[OH^-]$

Calcule la concentración de $H^+(ac)$ en (a) una disolución en la que $[OH^-]$ es $0.010 M$, (b) una disolución en la que $[OH^-]$ es $1.8 \times 10^{-9} M$. *Nota:* en este problema y en todos los que siguen supondremos que la temperatura es $25^\circ C$, a menos que se indique otra cosa.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la concentración del ion hidronio en una disolución acuosa en la que conocemos la concentración del ion hidróxido.

Estrategia: Utilizaremos la expresión de la constante de equilibrio para la autoionización del agua y el valor de K_w para despejar cada concentración desconocida.

Resolución:

(a) Utilizando la ecuación 16.16, tenemos: $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{(1.0 \times 10^{-14})}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.010} = 1.0 \times 10^{-12} M$$

Esta disolución es básica, porque $[OH^-] > [H^+]$

(b) En este caso $[H^+] = \frac{(1.0 \times 10^{-14})}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-9}} = 5.6 \times 10^{-6} M$

Esta disolución es ácida, porque $[H^+] > [OH^-]$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración de $OH^-(ac)$ en una disolución en la que (a) $[H^+] = 2 \times 10^{-6} M$; (b) $[H^+] = [OH^-]$; (c) $[H^+] = 100 \times [OH^-]$.

Respuestas: (a) $5 \times 10^{-9} M$; (b) $1.0 \times 10^{-7} M$; (c) $1.0 \times 10^{-8} M$.

16.4 LA ESCALA DE pH

La concentración molar de $H^+(ac)$ en una disolución acuosa es por lo general muy pequeña. Por lo tanto, por conveniencia expresaremos $[H^+]$ en términos del pH, el cual es el logaritmo negativo de base 10 de $[H^+]$.*

$$pH = -\log[H^+] \quad [16.17]$$

Si necesita repasar el uso de log, vea el apéndice A.

Podemos utilizar la ecuación 16.17 para calcular el pH de una disolución neutra a $25^\circ C$ (es decir, una en la que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$):

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = -(-7.00) = 7.00$$

El pH de una disolución neutra es 7.00 a $25^\circ C$. Observe que el pH se informa con dos cifras decimales. Así lo hacemos porque sólo los números a la derecha del punto decimal son cifras significativas en un logaritmo. Como nuestro valor original para la concentración ($1.0 \times 10^{-7} M$) tiene dos cifras significativas, el pH correspondiente tiene dos cifras decimales (7.00).

¿Qué le ocurre al pH de una disolución conforme hacemos que la disolución se vuelva ácida? Una disolución ácida es aquella en la que $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} M$. Debido al signo negativo de la ecuación 16.17, el pH disminuye conforme $[H^+]$ aumenta. Por ejemplo, el pH de una disolución ácida, en la que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} M$ es

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = -(-3.00) = 3.00$$

A $25^\circ C$ el pH de una disolución ácida es menor que 7.00.

*Como $[H^+]$ y $[H_3O^+]$ se utilizan indistintamente, podría encontrar al pH definido como $-\log[H_3O^+]$.

TABLA 16.1 ■ Relaciones entre $[H^+]$, $[OH^-]$ y pH a 25 °C

Tipo de disolución	$[H^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	Valor del pH
Ácida	$>1.0 \times 10^{-7}$	$<1.0 \times 10^{-7}$	<7.00
Neutra	$=1.0 \times 10^{-7}$	$=1.0 \times 10^{-7}$	$=7.00$
Básica	$<1.0 \times 10^{-7}$	$>1.0 \times 10^{-7}$	>7.00

También podemos calcular el pH de una disolución básica, una en la que $[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7}$ M. Suponga que $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-3}$ M. Utilizamos la ecuación 16.16 para calcular $[H^+]$ para esta disolución y la ecuación 16.17 para calcular el pH:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(5.0 \times 10^{-12}) = 11.30$$

A 25 °C el pH de una disolución básica es mayor que 7.00. La tabla 16.1▲ y la figura 16.5▼ resumen las relaciones entre $[H^+]$, $[OH^-]$ y pH.

En la figura 16.5 aparecen los valores característicos del pH de varias disoluciones conocidas. Observe que un cambio en $[H^+]$ en un factor de 10 ocasiona que el pH cambie en 1. Así, una disolución con un pH de 6 tiene 10 veces la concentración de H^+ (ac) que una disolución con un pH de 7.

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Qué significa un pH = 7? (b) ¿Cómo cambia el pH conforme se agrega OH^- a la disolución?

Tal vez piense que cuando $[H^+]$ es muy pequeña, como sucede con algunos ejemplos de la figura 16.5, no es importante. Nada está más alejado de la realidad. Si $[H^+]$ es parte de una ley de velocidad cinética, entonces si cambia su concentración cambia la velocidad. ∞ (Sección 14.3) De este modo, si la ley de velocidad es de primer orden con respecto a $[H^+]$, duplicar su concentración duplicará la ve-

► **Figura 16.5** Concentraciones de H^+ y valores de pH de algunas sustancias comunes a 25 °C. El pH de una disolución puede estimarse utilizando las concentraciones de referencia de H^+ y OH^- correspondientes a valores de números enteros de pH.

	$[H^+]$ (M)	pH	pOH	$[OH^-]$ (M)
	$1 (1 \times 10^{-0})$	0.0	14.0	1×10^{-14}
Jugo gástrico	1×10^{-1}	1.0	13.0	1×10^{-13}
Jugo de limón	1×10^{-2}	2.0	12.0	1×10^{-12}
Cola, vinagre	1×10^{-3}	3.0	11.0	1×10^{-11}
Vino	1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
Jitomates	1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
Plátano	1×10^{-6}	6.0	8.0	1×10^{-8}
Café negro	1×10^{-7}	7.0	7.0	1×10^{-7}
Lluvia	1×10^{-8}	8.0	6.0	1×10^{-6}
Saliva	1×10^{-9}	9.0	5.0	1×10^{-5}
Leche	1×10^{-10}	10.0	4.0	1×10^{-4}
Sangre humana, lágrimas	1×10^{-11}	11.0	3.0	1×10^{-3}
Clara de huevo, agua de mar	1×10^{-12}	12.0	2.0	1×10^{-2}
Bicarbonato de sodio	1×10^{-13}	13.0	1.0	1×10^{-1}
Bórax	1×10^{-14}	14.0	0.0	$1 (1 \times 10^{-0})$
Leche de magnesia				
Agua de cal				
Amoniaco doméstico				
Blanqueador doméstico				
NaOH, 0.1 M				

locidad incluso si el cambio es tan sólo de $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ a $2 \times 10^{-7} \text{ M}$. En los sistemas biológicos muchas reacciones involucran la transferencia de protones y tienen velocidades que dependen de $[\text{H}^+]$. Como las velocidades de estas reacciones son cruciales, el pH de los fluidos biológicos debe mantenerse dentro de límites estrechos. Por ejemplo, la sangre de los seres humanos tiene un intervalo normal de pH de 7.35 y 7.45. Si el pH se aparta mucho de este intervalo, puede sobrevenir una enfermedad o incluso la muerte.

■ EJERCICIO RESUELTO 16.6 | Cálculo del pH a partir de $[\text{H}^+]$

Calcule los valores de pH para las dos disoluciones descritas en el Ejercicio resuelto 16.5.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el pH de disoluciones acuosas para las que ya calculamos $[\text{H}^+]$.

Estrategia: Calculamos el pH utilizando la ecuación que lo define, es decir, la ecuación 16.17.

Resolución:

(a) En el primer caso encontramos que $[\text{H}^+]$ es $1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$.

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-12}) = -(-12.00) = 12.00$$

Como 1.0×10^{-12} tiene dos cifras significativas, el pH tiene dos posiciones decimales, 12.00.

(b) En la segunda disolución, $[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-6} \text{ M}$. Antes de realizar el cálculo, es útil estimar el pH. Para hacerlo, vemos que $[\text{H}^+]$ se encuentra entre 1×10^{-6} y 1×10^{-5} .

$$1 \times 10^{-6} < 5.6 \times 10^{-6} < 1 \times 10^{-5}$$

Entonces, esperamos que el pH se encuentre entre 6.0 y 5.0. Utilizamos la ecuación 16.17 para calcular el pH.

$$\text{pH} = -\log(5.6 \times 10^{-6}) = 5.25$$

Comprobación: Después de calcular un pH, es útil compararlo con su estimación anterior. En este caso el pH, como predijimos, se encuentra entre 6 y 5. Si el pH calculado y el estimado no hubieran coincidido, hubiéramos tenido que reconsiderar nuestro cálculo, nuestro estimado o ambos.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) En una muestra de jugo de limón $[\text{H}^+]$ es $3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$. ¿Cuál es el pH? (b) Una disolución limpiadora de ventanas comúnmente disponible tiene una $[\text{OH}^-] = 1.9 \times 10^{-6} \text{ M}$. ¿Cuál es el pH?

Respuestas: (a) 3.42, (b) $[\text{H}^+] = 5.3 \times 10^{-9} \text{ M}$, por lo que el pH = 8.28.

■ EJERCICIO RESUELTO 16.7 | Cálculo de $[\text{H}^+]$ a partir del pH

Una muestra de un jugo de manzana recién preparado tiene un pH de 3.76, calcule $[\text{H}^+]$.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos calcular $[\text{H}^+]$ a partir del pH.

Estrategia: Utilizaremos la ecuación 16.17, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, para realizar el cálculo.

Resolución: A partir de la ecuación 16.17, tenemos

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3.76$$

Entonces,

$$\log[\text{H}^+] = -3.76$$

Para encontrar $[\text{H}^+]$, debemos determinar el *antilogaritmo* de -3.76 . Las calculadoras científicas tienen una función antilog (algunas veces marcada como INV log o 10^x) que nos permite realizar el cálculo:

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-3.76) = 10^{-3.76} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Comentario: Consulte el manual de usuario de su calculadora para investigar cómo se realiza la operación antilog. El número de cifras significativas de $[\text{H}^+]$ es dos porque el número de posiciones decimales del pH es dos.

Comprobación: Como el pH se encuentra entre 3.0 y 4.0, sabemos que $[\text{H}^+]$ estará entre 1×10^{-3} y $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Nuestra $[\text{H}^+]$ calculada cae dentro de este intervalo estimado.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución que se formó al disolver una tableta de antiácido tiene un pH de 9.18. Calcule $[\text{H}^+]$.

Respuesta: $[\text{H}^+] = 6.6 \times 10^{-10} \text{ M}$.

El pOH y otras escalas “p”

El logaritmo negativo también es una forma conveniente de expresar las magnitudes de cantidades pequeñas. Utilizamos la convención de que el logaritmo negativo de una cantidad se indica como “p” (cantidad). Entonces, podemos expresar la concentración de OH^- como pOH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad [16.18]$$

Asimismo, $\text{p}K_w$ es igual a $-\log K_w$.

Tomando el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación 16.16,

$$-\log[\text{H}^+] + (-\log[\text{OH}^-]) = -\log K_w \quad [16.19]$$

obtenemos la siguiente expresión útil:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad [16.20]$$

En la sección 16.8 veremos que las escalas p también son muy útiles cuando trabajamos con otras constantes de equilibrio.

PIÉNSELO UN POCO

Si el pOH de una disolución es 3.00, ¿cuál es el pH de la disolución? ¿La disolución es ácida o básica?



▲ **Figura 16.6 Un pH metro digital.** El dispositivo es un milivoltímetro y los electrodos que están inmersos en la disolución que se está probando producen un voltaje que depende del pH de la disolución.

Medición del pH

El pH de una disolución puede medirse con rapidez y exactitud con un *pH metro* (Figura 16.6 ◀). Para comprender por completo cómo funciona este dispositivo importante es necesario contar con conocimientos de electroquímica, un tema que abordaremos en el capítulo 20. En resumen, un pH metro consiste en un par de electrodos conectados a un dispositivo capaz de medir pequeños voltajes, del orden de milivolts. Cuando los electrodos se introducen en una disolución se genera un voltaje, el cual varía con el pH. Este voltaje es leído por el pH metro, el cual está calibrado para dar el pH.

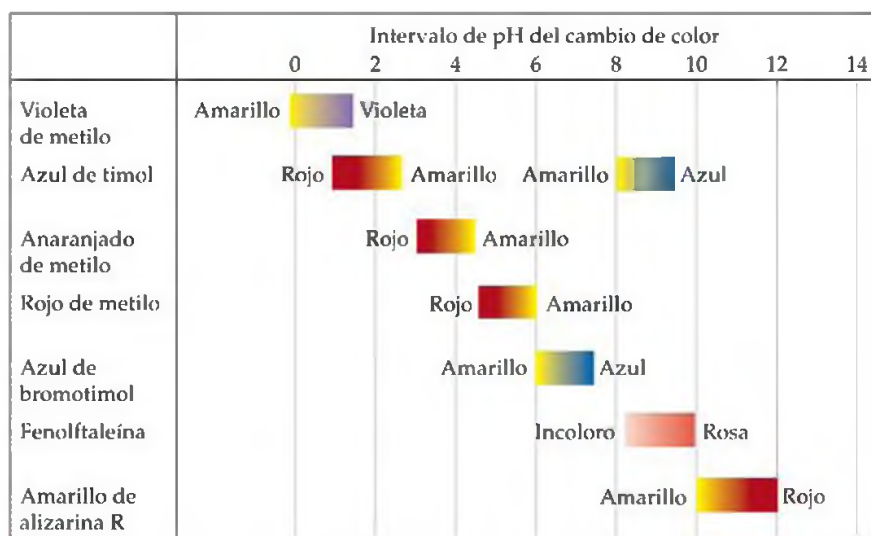
Los electrodos utilizados con los pH metros son de muchas formas y tamaños, los cuales dependerán del uso que se les dará. Incluso se han desarrollado electrodos que son tan pequeños que pueden insertarse en células vivas individuales para dar seguimiento al pH del medio celular. También existen los pH metros portátiles para utilizarse en estudios ambientales (para dar seguimiento a efluentes industriales) y en trabajos de agricultura.

Aunque son menos precisos, los indicadores ácido-base también pueden utilizarse para medir el pH. Un indicador ácido-base es una sustancia colorida que por sí misma puede existir en forma de ácido o de base. Las dos formas tienen diferentes colores. Entonces, el indicador se torna de un color en un ácido y de otro color en una base. Si conoce el pH en el que el indicador cambia de una forma a la otra, puede determinar si una disolución tiene un pH mayor o menor que este valor, por ejemplo, el tornasol cambia de color a un pH cercano a 7. Sin embargo, el cambio de color no está muy definido. El tornasol rojo indica un pH de aproximadamente 5 o menor y el tornasol azul indica un pH de aproximadamente 8 o mayor.

Algunos de los indicadores más comunes aparecen en la figura 16.7 ▶. Por ejemplo, el anaranjado de metilo cambia de color en el intervalo de pH de 3.1 a 4.4. Por debajo de un pH de 3.1 se encuentra en su forma ácida, la cual es roja. En el intervalo entre 3.1 y 4.4, gradualmente se convierte a su forma básica, la cual tiene un color amarillo. En un pH de 4.4 la conversión es completa y la disolución es amarilla. La cinta de papel impregnada con varios indicadores que viene completa con una escala comparativa de colores se utiliza mucho para hacer determinaciones aproximadas de pH.

PIÉNSELO UN POCO

Si la fenolftaleína se vuelve rosa cuando se agrega a una disolución, ¿qué concluimos sobre el pH de la disolución?



▲ **Figura 16.7 Algunos indicadores ácido-base comunes.** Intervalos de pH de los cambios de color de algunos indicadores ácido-base comunes. La mayoría de los indicadores tienen un intervalo útil de aproximadamente 2 unidades de pH.

16.5 ÁCIDOS Y BASES FUERTES

La química de una disolución acuosa con frecuencia depende de manera crucial del pH de la disolución. Por lo tanto es importante analizar cómo se relaciona el pH de las disoluciones con las concentraciones de ácidos y bases. Los casos más sencillos son aquellos que involucran a ácidos y bases fuertes. Los ácidos y las bases fuertes son *electrolitos fuertes* que existen en disolución acuosa completamente como iones. Hay en realidad pocos ácidos y bases fuertes comunes y presentamos estas sustancias en la tabla 4.2.

Ácidos fuertes

Los siete ácidos fuertes más comunes incluyen seis ácidos monopróticos (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃ y HClO₄) y un ácido diprótico (H₂SO₄). El ácido nítrico (HNO₃) ejemplifica el comportamiento de los ácidos fuertes monopróticos. Para efectos prácticos, una disolución acuosa de HNO₃ consiste por completo en iones H₃O⁺ y NO₃⁻.



En la ecuación 16.21 no utilizamos flechas de equilibrio porque la reacción está desplazada por completo hacia la derecha, el lado con los iones. ∞ (Sección 4.1) Como vimos en la sección 16.3, utilizamos indistintamente H₃O⁺(ac) y H⁺(ac) para representar al protón hidratado en agua. De este modo, con frecuencia simplificamos las ecuaciones de las reacciones de ionización de ácidos de la siguiente forma:



En una disolución acuosa de un ácido fuerte, el ácido normalmente es la única fuente importante de iones H⁺.* Como resultado, es sencillo calcular el pH de una disolución de un ácido monoprótico fuerte porque [H⁺] es igual a la concentración original del ácido. Por ejemplo, en una disolución 0.20 M de HNO₃(ac), [H⁺] = [NO₃⁻] = 0.20 M. La situación del ácido diprótico H₂SO₄ es más compleja, como veremos en la sección 16.6.

*Si la concentración del ácido es 10⁻⁶ M o menor, también debemos considerar iones H⁺ que resultan de la autoionización del H₂O. Por lo general, la concentración de H⁺ proveniente del H₂O es tan pequeña que se puede despreciar.

EJERCICIO RESUELTO 16.8 | Cálculo del pH de un ácido fuerte

¿Cuál es el pH de una disolución 0.040 M de HClO_4 ?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Como el HClO_4 es un ácido fuerte, se ioniza por completo y da $[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0.040 \text{ M}$.

Resolución: El pH de la disolución está dado por

$$\text{pH} = -\log(0.040) = 1.40.$$

Comprobación: Como $[\text{H}^+]$ se encuentra entre 1×10^{-2} y 1×10^{-1} , el pH estará entre 2.0 y 1.0. Nuestro pH calculado se encuentra dentro del intervalo estimado. Además, como la concentración tiene dos cifras significativas, el pH tiene dos posiciones decimales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución acuosa de HNO_3 tiene un pH de 2.34. ¿Cuál es la concentración del ácido?

Respuesta: 0.0046 M.

Bases fuertes

Existen relativamente pocas bases fuertes comunes. Las bases fuertes solubles más comunes son los hidróxidos iónicos de los metales alcalinos (Grupo 1A) y de los metales alcalinotérreos más pesados (Grupo 2A), como el NaOH , KOH y Ca(OH)_2 . Estos compuestos se disocian por completo en iones en una disolución acuosa. Así, una disolución etiquetada como NaOH 0.30 M consiste en 0.30 M de $\text{Na}^+(\text{ac})$ y 0.30 M de $\text{OH}^-(\text{ac})$; en esencia no hay NaOH sin disociar.

EJERCICIO RESUELTO 16.9 | Cálculo del pH de una base fuerte

¿Cuál es el pH de (a) una disolución de NaOH 0.028 M, (b) una disolución de Ca(OH)_2 0.0011 M?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el pH de dos disoluciones de bases fuertes.

Estrategia: Podemos calcular cada pH por medio de dos métodos equivalentes. Primero, podríamos utilizar la ecuación 16.16 para calcular $[\text{H}^+]$ y después utilizar la ecuación 16.17 para calcular el pH. De forma alterna, podríamos utilizar $[\text{OH}^-]$ para calcular el pOH y después utilizar la ecuación 16.20 para calcular el pH.

Resolución:

(a) El NaOH se disocia en agua para dar un ion OH^- por unidad formular. Por lo tanto, la concentración de OH^- para la disolución en (a) es igual a la concentración mencionada de NaOH , es decir 0.028 M.

Método 1:

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.028} = 3.57 \times 10^{-13} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log(3.57 \times 10^{-13}) = 12.45$$

Método 2:

$$\text{pOH} = -\log(0.028) = 1.55 \quad \text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 12.45$$

(b) El Ca(OH)_2 es una base fuerte que se disocia en agua para dar dos iones OH^- por unidad formular. Así, la concentración de $\text{OH}^-(\text{ac})$ para la disolución del inciso (b) es $2 \times (0.0011 \text{ M}) = 0.0022 \text{ M}$.

Método 1:

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0022} = 4.55 \times 10^{-12} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log(4.55 \times 10^{-12}) = 11.34$$

Método 2:

$$\text{pOH} = -\log(0.0022) = 2.66 \quad \text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 11.34$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la concentración de una disolución de (a) KOH que tiene un pH de 11.89; (b) Ca(OH)_2 que tiene un pH de 11.68?

Respuestas: (a) $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Aunque todos los hidróxidos de los metales alcalinos (Grupo 1A) son electrolitos fuertes, el LiOH, RbOH y CsOH no se encuentran comúnmente en el laboratorio. Los hidróxidos de los metales alcalinotérreos más pesados, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$, también son electrolitos fuertes. Sin embargo, tienen solubilidades limitadas, por lo que se utilizan sólo cuando la solubilidad alta no es crítica.

Las disoluciones básicas fuertes también se producen por ciertas sustancias que reaccionan con agua para formar OH^- (ac). Las más comunes de éstas contienen el ion óxido. Los óxidos de metales iónicos, en especial el Na_2O y el CaO , se utilizan con frecuencia en la industria cuando se necesita una base fuerte. El O^{2-} reacciona con agua para formar OH^- y no queda prácticamente O^{2-} en la disolución:



Entonces, una disolución que se forma disolviendo 0.010 mol de $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ en suficiente agua para formar 1.0 L de disolución tendrá $[\text{OH}^-] = 0.020 \text{ M}$ y un pH de 12.30.

PIÉNSELO UN POCO

El ion CH_3^- es la base conjugada del CH_4 y el CH_4 no muestra evidencias de ser un ácido en el agua. ¿Qué sucede cuando se adiciona el CH_3^- al agua?

16.6 ÁCIDOS DÉBILES

La mayoría de las sustancias ácidas son ácidos débiles y por lo tanto sólo se ionizan parcialmente en disoluciones acuosas. Podemos utilizar la constante de equilibrio de la reacción de ionización para expresar el grado de ionización de un ácido débil. Si representamos un ácido débil general como HA, podemos escribir la ecuación de su reacción de ionización en cualquiera de las siguientes formas, dependiendo de si la representación del protón hidratado es $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ o $\text{H}^+(\text{ac})$:



o



Como el H_2O es el disolvente, se omite de la expresión de la constante de equilibrio.  (Sección 15.4) Entonces, podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio como

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{o} \quad K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Como hicimos con la constante del producto iónico para la autoionización del agua, cambiamos el subíndice de esta constante de equilibrio para indicar el tipo de ecuación a la que corresponde.

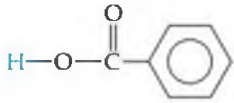
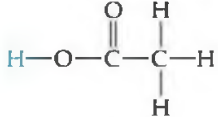
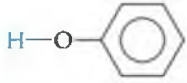
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{o} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [16.25]$$

El subíndice a en K_a indica que es una constante de equilibrio para la ionización de un ácido, por lo que K_a se conoce como la **constante de disociación ácida**.

La tabla 16.2  muestra los nombres, estructuras y valores de K_a para varios ácidos débiles. El apéndice D proporciona una lista más completa. Muchos ácidos débiles son compuestos orgánicos formados en total por carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos compuestos por lo general contienen algunos átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono y algunos enlazados a átomos de oxígeno. En casi todos los casos, los átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono no se ionizan en agua; en cambio, el comportamiento ácido de estos compuestos se debe a los átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno.

La magnitud de K_a indica la tendencia del ácido a ionizarse en agua: *entre más grande es el valor de K_a , más fuerte es el ácido*. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF), es el ácido más fuerte presentado en la tabla 16.2 y el fenol (HOC_6H_5) es el más débil. Observe que K_a es por lo general menor que 10^{-3} .

TABLA 16.2 ■ Algunos ácidos débiles en agua a 25 °C

Ácido	Fórmula estructural*	Base conjugada	Reacción de equilibrio	K_a
Fluorhídrico (HF)	$\text{H}-\text{F}$	F^-	$\text{HF}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{F}^-(\text{ac})$	6.8×10^{-4}
Nitroso (HNO_2)	$\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	NO_2^-	$\text{HNO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac})$	4.5×10^{-4}
Benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{ac})$	6.3×10^{-5}
Acético (CH_3COOH)		CH_3COO^-	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac})$	1.8×10^{-5}
Hipocloroso (HClO)	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	ClO^-	$\text{HClO}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{ClO}^-(\text{ac})$	3.0×10^{-8}
Cianhídrico (HCN)	$\text{H}-\text{C} \equiv \text{N}$	CN^-	$\text{HCN}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{CN}^-(\text{ac})$	4.9×10^{-10}
Fenol (HOC_6H_5)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{HOC}_6\text{H}_5(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{ac})$	1.3×10^{-10}

* El protón que se ioniza aparece en azul.

Cálculo de K_a a partir del pH

Para calcular el valor de K_a de un ácido débil o el pH de sus disoluciones, utilizaremos muchas de las habilidades que desarrollamos en la sección 15.5 para resolver los problemas de equilibrio. En muchos casos la pequeña magnitud de K_a nos permite utilizar aproximaciones para simplificar el problema. Al hacer estos cálculos, es importante destacar que las reacciones de transferencia de protones generalmente son muy rápidas. Como resultado, el pH de un ácido débil medido o calculado siempre representa una condición de equilibrio.

■ EJERCICIO RESUELTO 16.10 | Cálculo de K_a a partir de un pH medido

Un estudiante preparó una disolución 0.10 M de ácido fórmico (HCOOH) y midió su pH. Se determinó que el pH a 25 °C es de 2.38. Calcule K_a para el ácido fórmico a esta temperatura.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la concentración molar de una disolución acuosa de un ácido débil y el pH de la disolución y se nos pide que determinemos el valor de K_a para el ácido.

Estrategia: Aunque estamos tratando en específico con la ionización de un ácido débil, este problema es muy parecido a los problemas de equilibrio que encontramos en el capítulo 15. Podemos resolver este problema utilizando el método que describimos por primera vez en el Ejercicio resuelto 15.9; comenzaremos con la reacción química y una tabulación de las concentraciones iniciales y de equilibrio.

Resolución: El primer paso para resolver cualquier problema de equilibrio es escribir la ecuación de la reacción de equilibrio. La ionización del ácido fórmico puede escribirse de la siguiente forma:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

La expresión de la constante de equilibrio es

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.38$$

A partir del pH medido, calculamos $[\text{H}^+]$:

$$\log[\text{H}^+] = -2.38$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.38} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Podemos hacer algunos cálculos para determinar las concentraciones de las especies involucradas en el equilibrio. Imaginamos que la disolución es en un inicio 0.10 M en moléculas de HCOOH . Después consideramos la ionización del ácido en H^+ y HCOO^- . Por cada molécula de HCOOH que se ioniza, se produce un ion H^+ y un ion HCOO^- en disolución. Como la medición de pH indica que $[\text{H}^+] = 4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$ en el equilibrio, podemos elaborar la siguiente tabla:

	$\text{HCOOH}(ac)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(ac)$	+	$\text{HCOO}^-(ac)$
Inicial	0.10 M		0		0
Cambio	$-4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$		$+4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$		$+4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$
Equilibrio	$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3})\text{ M}$		$4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$		$4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$

Observe que hemos despreciado la concentración muy pequeña de $\text{H}^+(ac)$ que proviene de la autoionización del H_2O . Observe también que la cantidad de HCOOH que se ioniza es muy pequeña comparada con la concentración inicial del ácido. Con el número de cifras significativas que utilizamos, la resta da 0.10 M :

$$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3})\text{ M} \approx 0.10\text{ M}$$

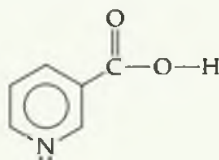
Ahora podemos sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de K_a :

$$K_a = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{0.10} = 1.8 \times 10^{-4}$$

Comprobación: La magnitud de nuestra respuesta es razonable porque la K_a de un ácido débil en general se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-10} .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La niacina, una de las vitaminas B, tiene la siguiente estructura molecular:



Una disolución de niacina 0.020 M tiene un pH de 3.26. ¿Cuál es la constante de disociación ácida, K_a , de la niacina?

Respuesta: 1.5×10^{-5} .

Porcentaje de ionización

Hemos visto que la magnitud de K_a indica la fuerza de un ácido débil. Otra medida de la fuerza de un ácido es el **porcentaje de ionización**, el cual se define como

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración ionizada}}{\text{concentración original}} \times 100\% \quad [16.26]$$

Entre más fuerte es el ácido, mayor es su porcentaje de ionización.

Para cualquier ácido, la concentración de ácido que experimenta una ionización es igual a la concentración de $\text{H}^+(ac)$ que forma, suponiendo que la autoionización del agua es insignificante. Así, el porcentaje de ionización de un ácido HA también está dado por

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad [16.27]$$

Por ejemplo, una disolución de HNO_2 0.035 M contiene $3.7 \times 10^{-3}\text{ M}$ de $\text{H}^+(ac)$. Entonces, el porcentaje de ionización es

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{3.7 \times 10^{-3}\text{ M}}{0.035\text{ M}} \times 100\% = 11\%$$

EJERCICIO RESUELTO 16.11 | Cálculo del porcentaje de ionización

Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.10 M contiene $4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$ de $\text{H}^+(\text{ac})$. Calcule el porcentaje de ionización del ácido.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la concentración molar de una disolución acuosa de un ácido débil y la concentración de equilibrio de $\text{H}^+(\text{ac})$ y se nos pide determinar el porcentaje de ionización del ácido.

Estrategia: El porcentaje de ionización está dado por la ecuación 16.27.

Resolución:

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{4.2 \times 10^{-3}\text{ M}}{0.10\text{ M}} \times 100\% = 4.2\%$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución de niacina 0.020 M tiene un pH de 3.26. Calcule el porcentaje de ionización de la niacina.

Respuesta: 2.7%.

Uso de K_a para calcular el pH

Si conocemos el valor de K_a y la concentración inicial del ácido débil, podemos calcular la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ en una disolución de un ácido débil. Calculemos el pH de una disolución de ácido acético (CH_3COOH) 0.30 M , el ácido débil responsable del olor y acidez característicos del vinagre, a 25°C .

Nuestro *primer* paso es escribir el equilibrio de la ionización del ácido acético:



Observe que el hidrógeno que se ioniza es el que está unido al átomo de oxígeno.

El *segundo* paso es escribir la expresión de la constante de equilibrio y el valor de la constante de equilibrio. A partir de la tabla 16.2 tenemos que $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. Entonces, podemos escribir lo siguiente:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad [16.29]$$

Como *tercer* paso, debemos expresar las concentraciones que están involucradas en la reacción de equilibrio. Podemos hacer esto mediante algunos cálculos, como hicimos en el Ejercicio resuelto 16.10. Como queremos encontrar el valor de equilibrio de $[\text{H}^+]$, llamemos x a esta cantidad. La concentración del ácido acético antes de que se ionice es 0.30 M . La ecuación química nos indica que por cada molécula de CH_3COOH que se ioniza, se forma una de $\text{H}^+(\text{ac})$ y otra de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac})$. Como consecuencia, si en el equilibrio se forman x moles por litro de $\text{H}^+(\text{ac})$, también deben formarse x moles por litro de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac})$ y deben ionizarse x moles por litro de CH_3COOH . Esto da lugar a la siguiente tabla, con las concentraciones de equilibrio mostradas en la última línea:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac})$
Inicial	0.30 M		0		0
Cambio	$-x\text{ M}$		$+x\text{ M}$		$+x\text{ M}$
Equilibrio	$(0.30 - x)\text{ M}$		$x\text{ M}$		$x\text{ M}$

Como *cuarto* paso del problema, debemos sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio. La sustitución da la siguiente ecuación:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(x)}{0.30 - x} = 1.8 \times 10^{-5} \quad [16.30]$$

Esta expresión da lugar a una ecuación cuadrática en x , la cual podemos resolver utilizando una calculadora que resuelva ecuaciones o por medio de la fórmula cuadrática. Sin embargo, también podemos simplificar el problema si notamos que el valor de K_a es muy pequeño. Como resultado, anticipamos que el equilibrio se desplazará por mucho hacia la izquierda y que x será muy pequeña comparada con la concentración inicial del ácido acético. Entonces, *supondremos* que x es insignificante comparada con 0.30, por lo que $0.30 - x$ es en esencia igual a 0.30.

$$0.30 - x \approx 0.30$$

Como veremos, podemos (y debemos!) comprobar la validez de esta suposición cuando concluyamos el problema. Considerando esta suposición, la ecuación 16.30 ahora se vuelve

$$K_a = \frac{x^2}{0.30} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Si despejamos x tenemos

$$x^2 = (0.30)(1.8 \times 10^{-5}) = 5.4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.4 \times 10^{-6}} = 2.3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2.3 \times 10^{-3}) = 2.64$$

Ahora debemos regresar y comprobar la validez de lo que supusimos para simplificar, es decir que $0.30 - x \approx 0.30$. El valor de x que determinamos es tan pequeño que, para este número de cifras significativas, la suposición es por completo válida. Por lo tanto, estamos satisfechos con que la suposición fue razonable. Como x representa los moles por litro de ácido acético que se ionizan, vemos que, en este caso en particular, menos del 1% de moléculas de ácido acético se ionizan:

$$\text{Porcentaje de ionización de } \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{0.0023 \text{ M}}{0.30 \text{ M}} \times 100\% = 0.77\%$$

Como regla general, si la cantidad x es mayor que aproximadamente el 5% del valor inicial, es mejor utilizar la fórmula cuadrática. Siempre debe comprobar la validez de cualquier suposición que simplifique el problema después de que termine de resolverlo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué en general asumimos que la concentración de equilibrio de un ácido débil es igual a su concentración inicial?

Por último, podemos comparar el valor del pH de este ácido débil con una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración. El pH de la disolución de ácido acético 0.30 M es de 2.64. En comparación, el pH de una disolución 0.30 M de un ácido fuerte como el HCl es $-\log(0.30) = 0.52$. Como se esperaba, el pH de una disolución de un ácido débil es mayor que el de una disolución de un ácido fuerte de la misma molaridad.

EJERCICIO RESUELTO 16.12 | Uso de K_a para calcular el pH

Calcule el pH de una disolución de HCN 0.20 M (consulte la tabla 16.2 o el apéndice D para encontrar el valor de K_a).

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la molaridad de un ácido débil y se nos pregunta el pH. En la tabla 16.2 vemos que K_a para el HCN es 4.9×10^{-10} .

Estrategia: Procedemos como en el ejemplo que acabamos de ver en el libro; escribimos la ecuación química y elaboramos una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio, en la cual la concentración de equilibrio de H^+ es nuestra incógnita.

Resolución: Al escribir tanto la ecuación química para la reacción de ionización que forma $\text{H}^+(\text{ac})$, como la expresión de la constante de equilibrio (K_a) para la reacción, tenemos:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4.9 \times 10^{-10}$$

A continuación tabulamos la concentración de las especies involucradas en la reacción de equilibrio, sea $x = [\text{H}^+]$ en el equilibrio:

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio de la tabla en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos

A continuación hacemos la aproximación simplificada de que x , la cantidad de ácido que se disocia, es pequeña comparada con la concentración inicial de ácido; es decir,

Así,

Despejando x tenemos

Una concentración de $9.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ es mucho menor que el 5% de 0.20, la concentración inicial de HCN. Por lo tanto, nuestra aproximación simplificada es adecuada. Ahora calculamos el pH de la disolución:

	HCN(ac)	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{CN}^-(\text{ac})$
Inicial	0.20 M		0		0
Cambio	$-x \text{ M}$		$+x \text{ M}$		$+x \text{ M}$
Equilibrio	$(0.20 - x) \text{ M}$		$x \text{ M}$		$x \text{ M}$

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.20 - x} = 4.9 \times 10^{-10}$$

$$0.20 - x \approx 0.20$$

$$\frac{x^2}{0.20} = 4.9 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = (0.20)(4.9 \times 10^{-10}) = 0.98 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0.98 \times 10^{-10}} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(9.9 \times 10^{-6}) = 5.00$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La K_a de la niacina (Ejercicio resuelto 16.10) es 1.5×10^{-5} . ¿Cuál es el pH de una disolución de niacina 0.010 M?

Respuesta: 3.41.

Las propiedades de la disolución ácida que se relacionan directamente con la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$, como la conductividad eléctrica y la velocidad de reacción con un metal activo, son mucho menos evidentes para una disolución de un ácido débil que para una disolución de un ácido fuerte con la misma concentración. La figura 16.8 ▼ presenta un experimento que demuestra esta diferencia comparando el comportamiento de una disolución de CH_3COOH 1 M con una disolución de HCl 1 M. La disolución de CH_3COOH 1 M contiene sólo $\text{H}^+(\text{ac})$ 0.004 M, mientras que la disolución de HCl 1 M contiene $\text{H}^+(\text{ac})$ 1 M. Como resultado, la velocidad de reacción con el metal es mucho más rápida en el caso de la disolución de HCl .

Conforme aumenta la concentración de un ácido débil, aumenta la concentración de equilibrio de $\text{H}^+(\text{ac})$, como se esperaba. Sin embargo, como muestra la figura 16.9 ►, el porcentaje de ionización disminuye conforme aumenta la concentración. Así, la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ no es directamente proporcional a la concentración del ácido débil. Por ejemplo, al duplicar la concentración de un ácido débil, no se duplica la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$. Esta falta de proporcionalidad entre la concentración de un ácido débil y la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ se demuestra en el Ejercicio resuelto 16.13.

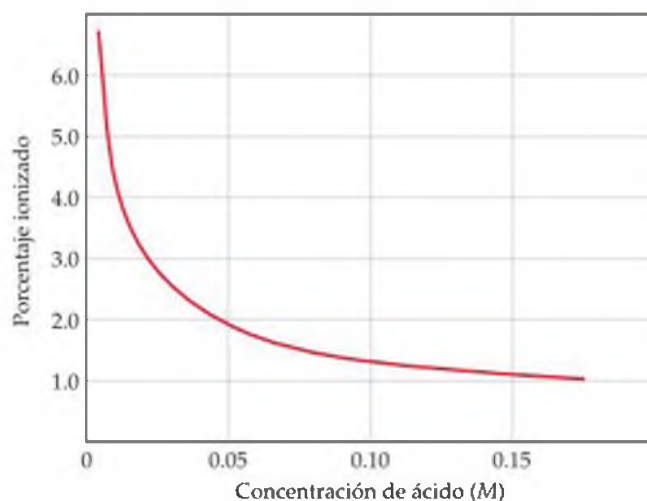
► **Figura 16.8 Velocidades de reacción para un ácido débil y uno fuerte.** (a) El matraz de la izquierda contiene una disolución de CH_3COOH 1 M; el de la derecha contiene una disolución de HCl 1 M. Cada globo contiene la misma cantidad de magnesio metálico. (b) Cuando el Mg se vierte en el ácido, se forma H_2 gaseoso. La velocidad de formación del H_2 es mayor en el caso de la disolución de HCl 1 M de la derecha, como demuestra la mayor cantidad de gas en el globo. Al final se forma la misma cantidad de H_2 en ambos casos.



(a)



(b)



◀ **Figura 16.9** Efecto de la concentración sobre la ionización de un ácido débil. El porcentaje de ionización de un ácido débil disminuye con el aumento de la concentración. Los datos mostrados corresponden al ácido acético.

■ EJERCICIO RESUELTO 16.13 | Uso de K_a para calcular el porcentaje de ionización

Calcule el porcentaje de las moléculas de HF ionizadas en (a) una disolución de HF 0.10 M, (b) una disolución de HF 0.010 M.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el porcentaje de ionización de dos disoluciones de HF con distintas concentraciones. En el apéndice D encontramos que $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$.

Estrategia: Abordaremos este problema como lo hicimos antes con los problemas de equilibrio. Escribimos la ecuación química para el equilibrio y tabulamos las concentraciones conocidas y desconocidas de todas las especies. Después sustituimos las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y despejamos la concentración desconocida, es decir, la de H^+ .

Resolución:

(a) La reacción de equilibrio y las concentraciones de equilibrio son las siguientes:

	HF(ac)	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$F^-(ac)$
Inicial	0.10 M		0		0
Cambio	$-x$ M		$+x$ M		$+x$ M
Equilibrio	$(0.10 - x)$ M		x M		x M

La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

Cuando intentamos resolver esta ecuación utilizando la aproximación $0.10 - x = 0.10$ (es decir, despreciando la concentración de ácido que se ioniza, en comparación con la concentración inicial), obtenemos

$$x = 8.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Como este valor es mayor que el 5% de 0.10 M, debemos manejar el problema sin la aproximación y hacerlo con una calculadora que resuelva ecuaciones o con la fórmula cuadrática. Reacomodando nuestra ecuación y escribiéndola en la forma cuadrática estándar, tenemos

Esta ecuación se resuelve con la fórmula cuadrática estándar.

Al sustituir los números apropiados, tenemos

$$\begin{aligned} x^2 &= (0.10 - x)(6.8 \times 10^{-4}) \\ &= 6.8 \times 10^{-5} - (6.8 \times 10^{-4})x \\ x^2 + (6.8 \times 10^{-4})x - 6.8 \times 10^{-5} &= 0 \\ x &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ x &= \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 + 4(6.8 \times 10^{-5})}}{2} \\ &= \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-2}}{2} \end{aligned}$$

De las dos soluciones, sólo la que da un valor positivo para x es químicamente razonable. Entonces,

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 7.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

A partir de nuestro resultado, podemos calcular el porcentaje de las moléculas ionizadas:

$$\begin{aligned} \text{Porcentaje de ionización de HF} &= \frac{\text{concentración ionizada}}{\text{concentración original}} \times 100\% \\ &= \frac{7.9 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.10 \text{ M}} \times 100\% = 7.9\% \end{aligned}$$

(b) Si procedemos de forma similar para la disolución 0.010 M obtenemos

$$\frac{x^2}{0.010 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

Si resolvemos la expresión cuadrática resultante, llegamos a

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El porcentaje de moléculas ionizadas es

$$\frac{0.0023 \text{ M}}{0.010 \text{ M}} \times 100\% = 23\%$$

Comentario: Observe que si no utilizamos la fórmula cuadrática para resolver el problema de manera adecuada, calculamos 8.2% de ionización para (a) y 26% de ionización para (b). También observe que al diluir la disolución en un factor de 10, el porcentaje de las moléculas ionizadas aumenta en un factor de 3. Este resultado concuerda con lo que vimos en la figura 16.9. También es lo que esperaríamos del principio de Le Châtelier. (Sección 15.7) Existen más “partículas” o componentes de reacción del lado derecho de la ecuación que del lado izquierdo. La dilución ocasiona que la reacción se desplace en el sentido del mayor número de partículas ya que esto contrarresta el efecto de disminuir la concentración de partículas.

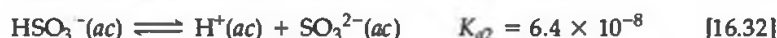
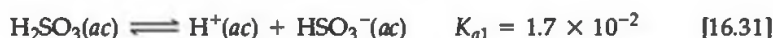
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el Ejercicio de práctica 16.11 encontramos que el porcentaje de ionización de la niacina ($K_a = 1.5 \times 10^{-5}$) en una disolución 0.020 M es 2.7%. Calcule el porcentaje de las moléculas de niacina ionizadas en una disolución que es (a) 0.010 M, (b) 1.0×10^{-3} M.

Respuestas: (a) 3.9%; (b) 12%.

Ácidos polipróticos

Muchos ácidos tienen más de un átomo de H ionizable. Estos ácidos se conocen como **ácidos polipróticos**. Por ejemplo, cada uno de los átomos de H del ácido sulfuroso (H_2SO_3) pueden ionizarse en etapas sucesivas:



Las constantes de disociación ácida para estos equilibrios están indicadas como K_{a1} y K_{a2} . Los números de las constantes se refieren al protón en particular del ácido que se está ionizando. De este modo, K_{a2} siempre se refiere al equilibrio que involucra la eliminación del segundo protón de un ácido poliprótico.

En el ejemplo anterior K_{a2} es mucho menor que K_{a1} . Debido a las atracciones electrostáticas, esperaríamos que un protón con carga positiva se ceda más rápido de la molécula neutra de H_2SO_3 que del ion con carga negativa HSO_3^- . Esta observación es general: *siempre resulta más fácil eliminar el primer protón de un ácido poliprótico que separar el segundo*. De forma similar, para un ácido con tres protones ionizables, es más fácil eliminar el segundo protón que el tercero. Entonces, los valores de K_a se vuelven cada vez más pequeños, conforme se eliminan sucesivamente los protones.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué significa el símbolo K_{a3} en el caso del H_3PO_4 ?

La tabla 16.3 ► presenta las constantes de disociación ácida para unos cuantos ácidos polipróticos comunes. El apéndice D proporciona una lista más completa. Las estructuras del ácido ascórbico y del ácido cítrico aparecen en el margen. Observe que los valores de K_a para pérdidas sucesivas de protones en estos ácidos en

TABLA 16.3 ■ Constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes

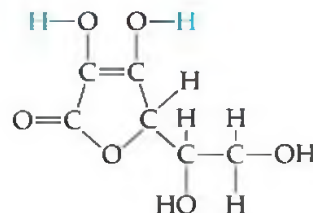
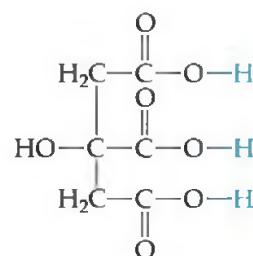
Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascórbico	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfúrico	H_2SO_4	Grande	1.2×10^{-2}	
Tartárico	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

general difieren en un factor de al menos 10^3 . También observe que el valor de K_{a1} para el ácido sulfúrico simplemente aparece como “grande”. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte con respecto a la eliminación del primer protón. Entonces, la reacción de la primera etapa de ionización se desplaza completamente hacia la derecha:



Por otro lado, HSO_4^- es un ácido débil para el cual $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$.

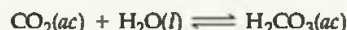
Como K_{a1} es mucho más grande que las constantes de disociación subsecuente para estos ácidos polipróticos, la mayor parte del $\text{H}^+(ac)$ de la disolución proviene de la primera reacción de ionización. Siempre que los valores de K_a sucesivas difieran en un factor de 10^3 o más, es posible obtener un estimado satisfactorio del pH de disoluciones de ácidos polipróticos tratándolos como si fueran ácidos monopróticos y considerando sólo a K_{a1} .

Ácido ascórbico
(vitamina C)

Ácido cítrico

EJERCICIO RESUELTO 16.14 | Cálculo del pH de una disolución de un ácido poliprótico

La solubilidad del CO_2 en agua pura a 25°C y a 0.1 atm de presión es 0.0037 M. La práctica común es suponer que todo el CO_2 disuelto está en forma de ácido carbónico (H_2CO_3), el cual se produce por la reacción entre el CO_2 y el H_2O :



¿Cuál es el pH de una disolución de H_2CO_3 0.0037 M?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el pH de una disolución de un ácido poliprótico 0.0037 M.

Estrategia: El H_2CO_3 es un ácido diprótico; las dos constantes de disociación ácida, K_{a1} y K_{a2} (Tabla 16.3), difieren en un factor mayor que 10^3 . Como consecuencia, podemos determinar el pH considerando sólo a K_{a1} y por consiguiente tratando al ácido como si fuera monoprótico.

Resolución: Si procedemos como en los Ejercicios resueltos 16.12 y 16.13, podemos escribir la reacción de equilibrio y las concentraciones de equilibrio de la siguiente forma:

	$\text{H}_2\text{CO}_3(ac)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(ac)$	+	$\text{HCO}_3^-(ac)$
Inicial	0.0037 M		0		0
Cambio	$-x$ M		$+x$ M		$+x$ M
Equilibrio	$(0.0037 - x)$ M		x M		x M

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{(x)(x)}{0.0037 - x} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Si resolvemos esta ecuación con una calculadora que resuelve ecuaciones, obtenemos

$$x = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

De forma alterna, como K_{a1} es pequeña podemos hacer una aproximación simplificada, es decir, que x es pequeña. Entonces,

$$0.0037 - x \approx 0.0037$$

De este modo,

$$\frac{(x)(x)}{0.0037} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Si despejamos x , obtenemos

$$x^2 = (0.0037)(4.3 \times 10^{-7}) = 1.6 \times 10^{-9}$$

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{1.6 \times 10^{-9}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

El valor pequeño de x indica que nuestra suposición de simplificación era justificada. Por lo tanto, el pH es

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(4.0 \times 10^{-5}) = 4.40$$

Comentario: Si se nos hubiera pedido encontrar $[\text{CO}_3^{2-}]$, tendríamos que utilizar K_{a2} . Ilustremos este cálculo. A partir de los valores de $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{H}^+]$ que calculamos antes y estableciendo $[\text{CO}_3^{2-}] = y$, tenemos los valores de las siguientes concentraciones iniciales y de equilibrio:

	$\text{HCO}_3^-(ac)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(ac)$	+	$\text{CO}_3^{2-}(ac)$
Inicial	$4.0 \times 10^{-5} M$		$4.0 \times 10^{-5} M$		0
Cambio	$-y M$		$+y M$		$+y M$
Equilibrio	$(4.0 \times 10^{-5} - y) M$		$(4.0 \times 10^{-5} + y) M$		$y M$

Si suponemos que y es pequeña comparada con 4.0×10^{-5} , tenemos

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(4.0 \times 10^{-5})(y)}{4.0 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$y = 5.6 \times 10^{-11} M = [\text{CO}_3^{2-}]$$

El valor calculado para y en realidad es muy pequeño comparado con 4.0×10^{-5} , lo que demuestra que nuestra suposición se justifica. También muestra que la ionización del HCO_3^- es insignificante comparada con la del H_2CO_3 , en cuanto a lo que concierne a la producción de H^+ . Sin embargo, es la *única* fuente de CO_3^{2-} que tiene una concentración muy baja en la disolución. Entonces, nuestros cálculos nos indican que en una disolución de dióxido de carbono en agua, la mayor parte del CO_2 está en forma de CO_2 o H_2CO_3 , una pequeña fracción se ioniza para formar H^+ y HCO_3^- y que una fracción incluso más pequeña se ioniza para dar CO_3^{2-} . Además observe que $[\text{CO}_3^{2-}]$ es numéricamente igual a K_{a2} .

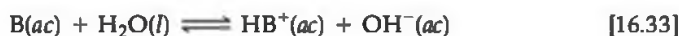
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Calcule el pH de una disolución 0.020 M de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (consulte la tabla 16.3 para obtener K_{a1} y K_{a2}). (b) Calcule la concentración del ion oxalato, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, en esta disolución.

Respuestas: (a) pH = 1.80; (b) $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6.4 \times 10^{-5} M$.

16.7 BASES DÉBILES

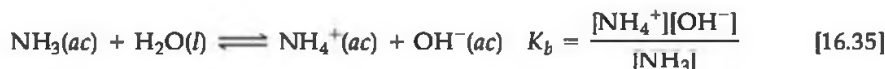
Muchas sustancias se comportan como bases débiles en agua. Las bases débiles reaccionan con agua, extrayendo protones del H_2O y, por consiguiente, formando el ácido conjugado de la base y los iones OH^- .



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción puede escribirse como

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad [16.34]$$

El agua es el disolvente, por lo que la omitimos en la expresión de la constante de equilibrio. La base más débil que en general encontramos es el amoníaco.



Así como en K_w y K_a , el subíndice "b" indica que esta constante de equilibrio se refiere a un tipo particular de reacción, es decir, la de ionización de una base débil en agua. La constante K_b se conoce como la **constante de disociación básica**. La constante K_b siempre se refiere al equilibrio en el que una base reacciona con el H_2O para formar el ácido conjugado correspondiente y OH^- .

La tabla 16.4 ► presenta los nombres, fórmulas, estructuras de Lewis, reacciones de equilibrio y valores de K_b para varias bases débiles en agua. El apéndice D incluye una lista más completa. Estas bases contienen uno o más pares de electrones solitarios debido a que se necesita un par solitario para formar el enlace con el H^+ . Observe que en las moléculas neutras de la tabla 16.4, los pares solitarios se encuentran en los átomos de nitrógeno. Las otras bases listadas son aniones derivados de ácidos débiles.

TABLA 16.4 ■ Algunas bases débiles y sus equilibrios en disoluciones acuosas

Base	Estructura de Lewis	Ácido conjugado	Reacción de equilibrio	K_b
Amoníaco (NH_3)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H	NH_4^+	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.7×10^{-9}
Hidroxilamina (H_2NOH)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ H	H_3NOH^+	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+ + \text{OH}^-$	1.1×10^{-8}
Metilamina (NH_2CH_3)	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ H	NH_3CH_3^+	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.4×10^{-4}
Ion bisulfuro (HS^-)	$[\text{H}-\ddot{\text{S}}:]^-$	H_2S	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	1.8×10^{-7}
Ion carbonato (CO_3^{2-})	$[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:C}(\ddot{\text{O}})\ddot{\text{O}}\text{:}]^{2-}$	HCO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	1.8×10^{-4}
Ion hipoclorito (ClO^-)	$[\text{:}\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$	HClO	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	3.3×10^{-7}

EJERCICIO RESUELTO 16.15 | Uso de K_b para calcular OH^-

Calcule la concentración de OH^- en una disolución de NH_3 0.15 M.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la concentración de una base débil y se nos pide determinar la concentración de OH^- .

Estrategia: Utilizaremos esencialmente el mismo procedimiento que utilizamos para resolver los problemas que involucraban la ionización de ácidos débiles; es decir, escribimos la ecuación química y tabulamos las concentraciones iniciales y de equilibrio.

Resolución: Primero escribimos la reacción de ionización y la expresión de la constante de equilibrio correspondiente (K_b):



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Después tabulamos las concentraciones de equilibrio involucradas en el equilibrio:

	$\text{NH}_3(ac)$	+	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+(ac)$	+	$\text{OH}^-(ac)$
Inicial	0.15 M		—		0		0
Cambio	$-x$ M		—		$+x$ M		$+x$ M
Equilibrio	$(0.15 - x)$ M		—		x M		x M

(Omitimos la concentración del H_2O porque no está involucrada en la expresión de la constante de equilibrio). Al sustituir estas cantidades en la expresión de la constante de equilibrio obtenemos lo siguiente:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x)(x)}{0.15 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Como K_b es pequeña, podemos ignorar la pequeña cantidad de NH_3 que reacciona con agua, comparada con la concentración total de NH_3 ; es decir, x es despreciable con respecto a 0.15 M. Después tenemos

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{0.15} &= 1.8 \times 10^{-5} \\ x^2 &= (0.15)(1.8 \times 10^{-5}) = 2.7 \times 10^{-6} \\ x &= [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{2.7 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Comprobación: El valor obtenido para x es de aproximadamente 1% de la concentración del NH_3 , 0.15 M. Por lo tanto, ignorar x con respecto a 0.15 se justifica.

Comentario: Tal vez se le pida encontrar el pH de una disolución de una base débil. Una vez que ha encontrado $[\text{OH}^-]$, puede proceder como en el Ejercicio resuelto 16.9, en donde calculamos el pH de una base fuerte. En este Ejercicio resuelto, hemos visto que la disolución 0.15 M de NH_3 contiene una $[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$. Entonces, $\text{pOH} = -\log(1.6 \times 10^{-3}) = 2.80$ y $\text{pH} = 14.00 - 2.80 = 11.20$. El pH de la disolución está arriba de 7, debido a que estamos tratando con la disolución de una base.

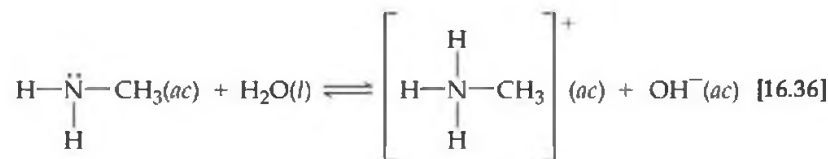
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuáles de los siguientes compuestos deben producir el pH más elevado como una disolución 0.05 M: piridina, metilamina o ácido nitroso?

Respuesta: La metilamina (debido a que tiene el valor de K_b más grande de las dos bases aminas de la lista).

Tipos de bases débiles

¿Cómo podemos reconocer en una fórmula química si una molécula o ion puede comportarse como una base débil? Las bases débiles están en dos categorías generales. La primera categoría contiene sustancias neutras que tienen un átomo con un par de electrones no enlazantes, el cual puede funcionar como un aceptor de protones. La mayoría de estas bases, incluyendo todas las bases sin carga de la tabla 16.4, contienen un átomo de nitrógeno. Estas sustancias incluyen al amoníaco y a una clase de compuestos relacionados, conocidos como **aminas**. En el caso de las aminas orgánicas, uno o más de los enlaces $\text{N}-\text{H}$ del NH_3 se reemplaza con un enlace entre N y C. De este modo, el reemplazo de un enlace $\text{N}-\text{H}$ del NH_3 por un enlace $\text{N}-\text{CH}_3$ da la metilamina, NH_2CH_3 (la cual en general se escribe como CH_3NH_2). Como el NH_3 , las aminas pueden extraer un protón de una molécula de agua y formar un enlace $\text{N}-\text{H}$ adicional, como se muestra aquí para el caso de la metilamina:



La fórmula química del ácido conjugado de la metilamina por lo general se escribe como CH_3NH_3^+ .

La segunda categoría general de las bases débiles consiste en los aniones de ácidos débiles. Por ejemplo, en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio (NaClO), el NaClO se disocia para dar iones Na^+ y ClO^- . El ion Na^+ siempre es un ion espectador en las reacciones ácido-base. ∞ (Sección 4.3) Sin embargo, el ion ClO^- es la base conjugada de un ácido débil, el ácido hipocloroso. Como consecuencia, el ion ClO^- actúa como una base débil en agua:



■ EJERCICIO RESUELTO 16.16 | Uso del pH para determinar la concentración de una sal

Se prepara una disolución añadiendo hipoclorito de sodio (NaClO) sólido en suficiente agua para obtener 2.00 L de disolución a un pH de 10.50. Utilizando la información de la ecuación 16.37, calcule el número de moles de NaClO que se agregaron al agua.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos el pH de 2.00 L de disolución de NaClO y debemos calcular el número de moles de NaClO necesarias para elevar el pH a 10.50. El NaClO es un compuesto iónico que consiste en iones Na^+ y ClO^- . Como tal, se trata de un electrolito fuerte que se disocia por completo en disolución en Na^+ , el cual es un ion espectador y en ClO^- , asimismo es una base débil con una $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$ (Ecuación 16.37).

Estrategia: A partir del pH determinamos la concentración de equilibrio de OH^- . Después elaboramos una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio, en donde la concentración de ClO^- es nuestra incógnita. Calculamos $[\text{ClO}^-]$ utilizando la expresión de la constante de equilibrio, K_b .

Resolución: Calculamos $[\text{OH}^-]$ a partir de la ecuación 16.16 o de la ecuación 16.20; aquí utilizaremos el último método:

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 10.50 = 3.50$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3.50} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Esta concentración es lo suficientemente alta como para que asumamos que la ecuación 16.37 es la única fuente de OH^- ; es decir, podemos ignorar cualquier OH^- producido por la autoionización del H_2O . Ahora asumimos un valor de x para la concentración inicial de ClO^- y resolvemos el problema de equilibrio de la forma acostumbrada.

Ahora utilizamos la expresión para la constante de disociación básica para despejar x :

Entonces,

$$\text{ClO}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HClO}(ac) + \text{OH}^-(ac)$$

Inicial	$x \text{ M}$	—	0	0
Cambio	$-3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$	—	$+3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$	$+3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$
Equilibrio	$(x - 3.2 \times 10^{-4}) \text{ M}$	—	$3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$	$3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$K_b = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{(3.2 \times 10^{-4})^2}{x - 3.2 \times 10^{-4}} = 3.3 \times 10^{-7}$$

$$x = \frac{(3.2 \times 10^{-4})^2}{3.3 \times 10^{-7}} + (3.2 \times 10^{-4}) = 0.31 \text{ M}$$

Decimos que la disolución es 0.31 M con respecto al NaClO aun cuando algunos de los iones ClO^- han reaccionado con el agua. Como la disolución es 0.31 M con respecto al NaClO y el volumen total de la disolución es 2.00 L, 0.62 mol de NaClO es la cantidad de sal que se agregó al agua.

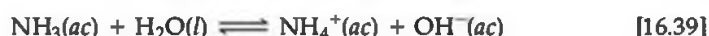
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución de NH_3 en agua tiene un pH de 11.17. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

Respuesta: 0.12 M.

16.8 RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b

Hemos visto de forma cualitativa que los ácidos más fuertes tienen las bases conjugadas más débiles. Para ver si podemos encontrar una relación *cuantitativa* correspondiente, consideremos al par conjugado ácido-base NH_4^+ y NH_3 . Cada una de estas especies reacciona con agua:

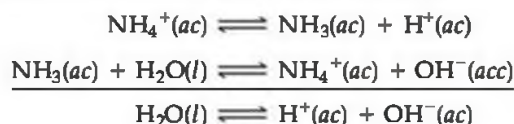


Cada uno de estos equilibrios se expresa mediante una constante de disociación característica:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Cuando las ecuaciones 16.38 y 16.39 se suman, las especies NH_4^+ y NH_3 se cancelan y nos quedamos exactamente con la autoionización del agua.



Recuerde que cuando sumamos dos ecuaciones para obtener una tercera, la constante de equilibrio asociada con la tercera ecuación es igual al producto de las constantes de equilibrio de las dos ecuaciones sumadas. $\rightleftharpoons$ (Sección 15.3)

Si aplicamos esta regla a nuestro ejemplo actual, cuando multiplicamos K_a y K_b obtenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} K_a \times K_b &= \left(\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \right) \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right) \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \end{aligned}$$

TABLA 16.5 ■ Algunos pares conjugados ácido-base

Ácido	K_a	Base	K_b
HNO_3	(Ácido fuerte)	NO_3^-	(Basicidad despreciable)
HF	6.8×10^{-4}	F^-	1.5×10^{-11}
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1.8×10^{-5}	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	5.6×10^{-10}
H_2CO_3	4.3×10^{-7}	HCO_3^-	2.3×10^{-8}
NH_4^+	5.6×10^{-10}	NH_3	1.8×10^{-5}
HCO_3^-	5.6×10^{-11}	CO_3^{2-}	1.8×10^{-4}
OH^-	(Acidez despreciable)	O^{2-}	(Base fuerte)

Entonces, el resultado de multiplicar K_a por K_b es exactamente la constante del producto iónico del agua, K_w (Ecuación 16.16). Esperamos este resultado ya que cuando sumamos las ecuaciones 16.38 y 16.39 obtuvimos el equilibrio de autoionización del agua, para el cual la constante de equilibrio es K_w .

Esta relación es tan importante que merece atención especial: *el producto de la constante de disociación ácida de un ácido por la constante de disociación básica de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua.*

$$K_a \times K_b = K_w \quad [16.40]$$

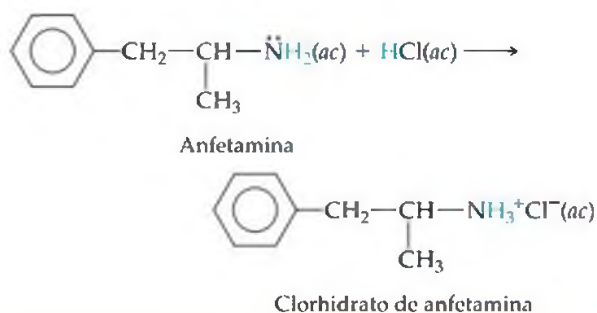
Conforme aumenta la fuerza de un ácido (K_a más grande), la fuerza de su base conjugada debe disminuir (K_b más pequeña) de tal forma que el producto $K_a \times K_b$ sea igual a 1.0×10^{-14} a 25 °C. La información de K_a y K_b de la tabla 16.5 ▲ demuestra esta relación. Recuerde, esta relación importante sólo aplica a los pares conjugados ácido-base.

La química en acción

AMINAS Y CLORHIDRATOS DE AMINA

Muchas aminas de bajo peso molecular tienen un olor desagradable a “pescado”. Las aminas y el NH_3 se producen por la descomposición anaerobia (en ausencia de O_2) de materia animal o vegetal muerta. Dos de estas aminas con olores muy desagradables son la $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, conocida como *putrescina*, y la $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, conocida como *cadaverina*.

Muchos fármacos, incluyendo la quinina, codeína, cafeína y anfetamina (Bencedrina®), son aminas. Como otras aminas, estas sustancias son bases débiles; el nitrógeno de la amina se protona con facilidad cuando se le trata con un ácido. Los productos resultantes se conocen como *sales ácidas*. Si utilizamos A como la abreviatura de una amina, la sal ácida formada cuando reacciona con ácido clorhídrico puede escribirse como AH^+Cl^- . También puede escribirse como $\text{A} \cdot \text{HCl}$ y se conoce como un clorhidrato. Por ejemplo, el clorhidrato de anfetamina es la sal ácida que se forma cuando se trata a la anfetamina con HCl :



Tales sales ácidas son mucho menos volátiles, más estables y por lo general más solubles en agua que las aminas neutras correspondientes. Muchos fármacos que son aminas se venden y administran como sales ácidas. Algunos ejemplos de medicamentos que se venden sin receta médica y que contienen clorhidratos de amina como componentes activos aparecen en la figura 16.10 ▼. *Ejercicios relacionados: 16.77, 16.78, 16.108, 16.119 y 16.127.*



▲ **Figura 16.10** Algunos medicamentos que se venden sin receta médica, en los que un hidrocloreto de amina es el componente activo principal.

Utilizando la ecuación 16.40 podemos calcular la K_b de cualquier base débil si conocemos la K_a de su ácido conjugado. Asimismo podemos calcular la K_a de un ácido débil si conocemos la K_b de su base conjugada. Como consecuencia práctica, las constantes de ionización con frecuencia se presentan sólo para un miembro del par conjugado ácido-base. Por ejemplo, el apéndice D no contiene valores de K_b para los aniones de los ácidos débiles ya que pueden calcularse con facilidad a partir de los valores tabulados de K_a correspondientes a sus ácidos conjugados.

Si busca los valores de las constantes de disociación ácida o básica en un manual de química, podría encontrarlos expresados como pK_a o pK_b (es decir, como $-\log K_a$ o $-\log K_b$). ∞ (Sección 16.4) La ecuación 16.40 puede escribirse en términos de pK_a y pK_b , tomando el logaritmo negativo de ambos lados:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14.00 \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad [16.41]$$

■ EJERCICIO RESUELTO 16.17 Cálculo de K_a o K_b para un par conjugado ácido-base

Calcule (a) la constante de disociación básica, K_b , para el ion fluoruro (F^-); (b) la constante de disociación ácida, K_a , para el ion amonio (NH_4^+).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar las constantes de disociación del F^- , la base conjugada del HF y del NH_4^+ , el ácido conjugado del NH_3 .

Estrategia: Aunque ni el F^- ni el NH_4^+ aparecen en las tablas, podemos encontrar los valores tabulados correspondientes a las constantes de ionización del HF y del NH_3 y utilizar la relación entre K_a y K_b para calcular las constantes de ionización de cada uno de los conjugados.

Resolución:

(a) La K_a del ácido débil HF está dada en la tabla 16.2 y en el apéndice D como $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$. Podemos utilizar la ecuación 16.40 para calcular K_b para la base conjugada, F^- :

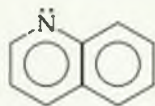
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.8 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^{-11}$$

(b) La K_b correspondiente al NH_3 aparece en la tabla 16.4 y en el apéndice D como $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$. Utilizando la ecuación 16.40, calculamos K_a para el ácido conjugado, NH_4^+ :

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuál de los siguientes aniones tiene la constante de disociación básica más grande: NO_2^- , PO_4^{3-} o N_3^- ? (b) La base quinolina tiene la siguiente estructura:



Su ácido conjugado aparece en los manuales con un pK_a de 4.90. ¿Cuál es la constante de disociación básica de la quinolina?

Respuestas: (a) PO_4^{3-} ($K_b = 2.4 \times 10^{-2}$); (b) 7.9×10^{-10} .

16.9 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS DISOLUCIONES DE SALES

Incluso antes de que comenzara este capítulo, sin duda ya conocía muchas sustancias ácidas, como el HNO_3 , el HCl y el H_2SO_4 , y otras básicas, como el $NaOH$ y el NH_3 . Sin embargo, nuestras explicaciones recientes han mostrado que los iones también pueden presentar propiedades ácidas o básicas. Por ejemplo, en el Ejercicio resuelto 16.17 calculamos K_a para el NH_4^+ y K_b para el F^- . Tal comportamiento implica que las disoluciones de sales pueden ser ácidas o básicas. Antes de continuar con más explicaciones sobre los ácidos y las bases, analicemos la forma en que las sales disueltas pueden afectar al pH.

Como casi todas las sales son electrolitos fuertes, podemos asumir que cuando las sales se disuelven en agua, se disocian por completo. Como consecuencia, las propiedades ácido-base de las disoluciones de sales se deben al comportamiento de los cationes y aniones que las constituyen. Muchos iones pueden reaccionar con agua para generar $\text{H}^+(\text{ac})$ o $\text{OH}^-(\text{ac})$. Este tipo de reacción se conoce con frecuencia como **hidrólisis**. El pH de una disolución acuosa de una sal puede predecirse de manera cualitativa si se considera a los iones que forman la sal.

Capacidad de un anión para reaccionar con agua

En general, un anión, X^- , en disolución puede considerarse la base conjugada de un ácido. Por ejemplo, el Cl^- es la base conjugada del HCl y el CH_3COO^- es la base conjugada del CH_3COOH . El que un anión reaccione con agua para producir hidróxidos depende de la fuerza del ácido del cual es su conjugado. Para identificar al ácido y estimar su fuerza, podemos simplemente agregar un protón a la fórmula del anión:



Si el ácido determinado de esta forma es uno de los ácidos fuertes mencionados al principio de la sección 16.5, entonces el anión en cuestión tendrá una tendencia insignificante a extraer protones del agua.  (Sección 16.2) Como consecuencia, el anión X^- no afectará el pH de la disolución. Por ejemplo, la presencia de Cl^- en una disolución acuosa no da como resultado la producción de algún OH^- y no afecta el pH. Así, el Cl^- siempre es un espectador en la química ácido-base.

Por el contrario, si el HX no es uno de los siete ácidos fuertes, entonces es un ácido débil. En este caso la base conjugada X^- es una base débil. Este anión por lo tanto reaccionará muy poco con el agua para producir el ácido débil y los iones hidróxido:



El ion OH^- generado de esta forma aumenta el pH de la disolución y la hace básica. Por ejemplo, el ion acetato (CH_3COO^-), al ser la base conjugada de un ácido débil, reacciona con agua para producir ácido acético y iones hidróxido y por consiguiente aumenta el pH de la disolución.*



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué efecto tendrá cada uno de los siguientes iones sobre el pH de una disolución: NO_3^- y CO_3^{2-} ?

Los aniones que aún tienen protones ionizables, como el HSO_3^- , son anfóteros.  (Sección 16.2) Pueden actuar como ácidos o como bases. Su comportamiento con respecto al agua será determinado por las magnitudes relativas de K_a y K_b correspondientes a los iones, como muestra el Ejercicio resuelto 16.19. Si $K_a > K_b$, el ion ocasionará que la disolución sea ácida. Si $K_b > K_a$, la disolución será básica.

Capacidad de un catión para reaccionar con agua

Los cationes poliatómicos cuyas fórmulas contienen uno o más protones pueden considerarse los ácidos conjugados de las bases débiles. Por ejemplo, el NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 . Entonces, el NH_4^+ es un ácido débil y donará un protón al agua, produciendo iones hidronio y por consiguiente bajará el pH:



*Estas reglas aplican a lo que se conoce como sales normales. Estas sales no contienen protones ionizables en el anión. El pH de una sal ácida (como el NaHCO_3 o el NaH_2PO_4) se ve afectado por la hidrólisis del anión y por su disociación ácida, como se muestra en el Ejercicio resuelto 16.19.

La mayoría de los iones metálicos también pueden reaccionar con agua para disminuir el pH de una disolución acuosa. El mecanismo mediante el cual los iones metálicos producen disoluciones ácidas se describe en la sección 16.11. Sin embargo, los iones de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos pesados no reaccionan con agua y por lo tanto no influyen en el pH. Observe que estas excepciones son los cationes encontrados en las bases fuertes. ∞ (Sección 16.5)

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes cationes no tiene efecto sobre el pH de una disolución: K^+ , Fe^{2+} o Al^{3+} ?

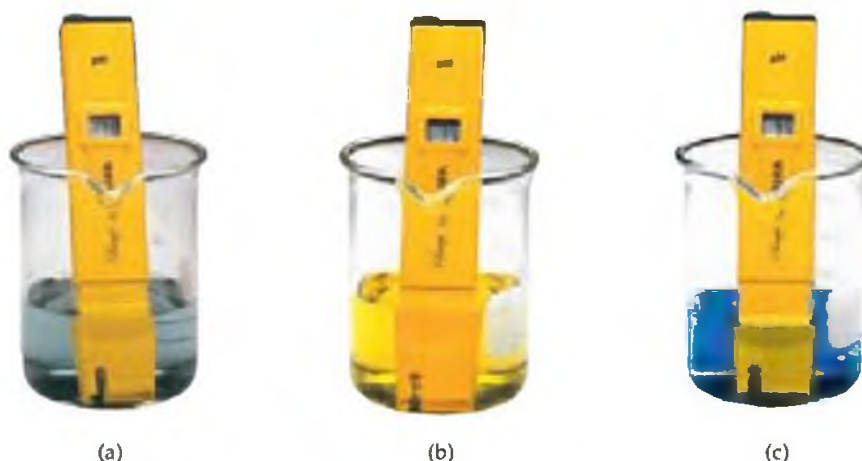
Efecto combinado del catión y el anión en disolución

Si una disolución acuosa de una sal contiene un anión que no reacciona con agua y un catión que no reacciona con agua, esperamos que el pH sea neutro. Si la disolución contiene un anión que reacciona con agua para producir ion hidróxido y un catión que no reacciona con agua, esperamos que el pH sea básico. Si la disolución contiene un catión que reacciona con agua para producir ion hidronio y un anión que no reacciona con agua, esperamos que el pH sea ácido. Por último, una disolución podría contener un anión y un catión *capaces* de reaccionar con agua. En este caso se producirían tanto hidróxido como hidronio. Que la disolución sea básica, neutra o ácida dependerá de las capacidades relativas de los iones para reaccionar con agua.

En resumen:

1. Un anión que es la base conjugada de un ácido fuerte, por ejemplo, Br^- , no influirá en el pH de una disolución (será un ion espectador en la química ácido-base).
2. Un anión que es la base conjugada de un ácido débil, por ejemplo, CN^- , ocasionará un aumento en el pH.
3. Un catión que es el ácido conjugado de una base débil, por ejemplo, $CH_3NH_3^+$, ocasionará una disminución en el pH.
4. Los cationes del grupo 1A y los miembros más pesados del grupo 2A (Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}) no afectarán el pH. Éstos son los cationes de las bases fuertes de Arrhenius (serán iones espectadores en la química ácido-base).
5. Otros iones metálicos ocasionarán una disminución en el pH.
6. Cuando una disolución contiene tanto la base conjugada de un ácido débil como el ácido conjugado de una base débil, el ion con la constante de equilibrio más grande, K_a o K_b , tendrá la mayor influencia sobre el pH.

La figura 16.11 $\blacktriangledown$ demuestra la influencia de varias sales sobre el pH.



◀ Figura 16.11 Las disoluciones de sales pueden ser neutras, ácidas o básicas. Estas tres disoluciones contienen el indicador ácido-base azul de bromotímol. (a) La disolución de $NaCl$ es neutra ($pH = 7.0$); (b) la disolución de NH_4Cl es ácida ($pH = 3.5$); (c) la disolución de $NaClO$ es básica ($pH = 9.5$).

■ EJERCICIO RESUELTO 16.18 Determinar si las disoluciones de sales son ácidas, básicas o neutras

Determine si las disoluciones acuosas de cada una de las siguientes sales serán ácidas, básicas o neutras: (a) $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (b) NH_4Cl , (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$, (d) KNO_3 , (e) $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos las fórmulas químicas de cinco compuestos iónicos (sales) y se nos pregunta si sus disoluciones acuosas serán ácidas, básicas o neutras.

Estrategia: Podemos determinar si una disolución de una sal es ácida, básica o neutra identificando los iones en la disolución y analizando cómo influirá cada ion al pH.

Resolución:

(a) Esta disolución contiene iones bario y iones acetato. El catión, Ba^{2+} , es un ion de uno de los metales alcalinotérreos pesados y por lo tanto no influirá en el pH (punto 4 del resumen). El anión, CH_3COO^- , es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidrolizará para producir iones OH^- y, por consiguiente, hará que la disolución sea básica (punto 2 del resumen).

(b) Esta disolución contiene iones NH_4^+ y Cl^- . El NH_4^+ es el ácido conjugado de una base débil (NH_3) y por lo tanto es ácido (punto 3 del resumen). El Cl^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HCl) y por lo tanto no tiene influencia sobre el pH de la disolución (punto 1 del resumen). Como la disolución contiene un ion que es ácido (NH_4^+) y uno que no tiene influencia sobre el pH (Cl^-), la disolución de NH_4Cl será ácida.

(c) Esta disolución contiene iones CH_3NH_3^+ y Br^- . El CH_3NH_3^+ es el ácido conjugado de una base débil (CH_3NH_2 , una amina) y por lo tanto es ácido (punto 3 del resumen). El Br^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HBr) y por lo tanto tiene un pH neutro (punto 1 del resumen). Como la disolución contiene un ion que es ácido y uno que es neutro, la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ será ácida.

(d) Esta disolución contiene el ion K^+ , el cual es un catión del grupo 1A y el ion NO_3^- , el cual es la base conjugada del ácido fuerte HNO_3 . Ninguno de los iones reaccionará con el agua de ninguna manera apreciable (puntos 1 y 4 del resumen), lo que hace que la disolución sea neutra.

(e) Esta disolución contiene iones Al^{3+} y ClO_4^- . Los cationes como el Al^{3+} que no se encuentran en los grupos 1A o 2A son ácidos (punto 5 del resumen). El ion ClO_4^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HClO_4) y por lo tanto no influye en el pH (punto 1 del resumen). Así, la disolución de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ será ácida.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

En cada uno de los siguientes casos, indique cuál sal de cada uno de los siguientes pares formará la disolución 0.010 M más ácida (o menos básica): (a) NaNO_3 o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (b) KBr o KBrO_3 ; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ o BaCl_2 ; (d) NH_4NO_2 o NH_4NO_3 .

Respuestas: (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, (b) KBr , (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, (d) NH_4NO_3 .

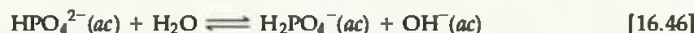
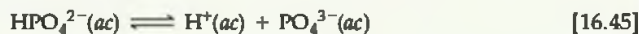
■ EJERCICIO RESUELTO 16.19 Predecir si la disolución de un anión anfótero es ácida o básica

Prediga si la sal Na_2HPO_4 formará una disolución ácida o una básica cuando se disuelve en agua.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide predecir si una disolución de Na_2HPO_4 será ácida o básica. Esta sustancia es un compuesto iónico formado por iones Na^+ y HPO_4^{2-} .

Estrategia: Debemos evaluar cada ion, predecir en cada caso si es ácido o básico. Como el Na^+ es un catión del grupo 1A, sabemos que no tiene influencia sobre el pH; es simplemente un ion espectador en la química ácido-base. Entonces, nuestro análisis sobre si la disolución es ácida o básica debe enfocarse en el comportamiento del ion HPO_4^{2-} . Debemos considerar el hecho de que el HPO_4^{2-} puede actuar como un ácido o como una base.



La reacción con la constante de equilibrio más grande determinará si la disolución es ácida o básica.

Resolución: El valor de K_a para la ecuación 16.45, como muestra la tabla 16.3, es 4.2×10^{-13} . Debemos calcular el valor de K_b para la ecuación 16.46 a partir del valor de K_a correspondiente a su ácido conjugado, H_2PO_4^- . Usamos la relación que aparece en la ecuación 16.40.

$$K_a \times K_b = K_w$$

Queremos saber el valor de K_b para la base HPO_4^{2-} , a partir del valor conocido de K_a correspondiente al ácido conjugado H_2PO_4^- :

$$K_b(\text{HPO}_4^{2-}) \times K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Como K_a para el H_2PO_4^- es 6.2×10^{-8} (Tabla 16.3), calculamos K_b para el HPO_4^{2-} como 1.6×10^{-7} . Esto es más de 10^5 veces mayor que K_a para el HPO_4^{2-} ; entonces, la reacción que muestra la ecuación 16.46 predomina sobre la de la ecuación 16.45 y la disolución será básica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga si la sal de dipotasio del ácido cítrico ($\text{K}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) formará una disolución ácida o básica con el agua (vea la tabla 16.3 para obtener información).

Respuesta: ácida.

16.10 COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA

Cuando una sustancia se disuelve en agua, es posible que se comporte como un ácido, como una base o que no exhiba propiedades ácido-base. ¿De qué manera la estructura de una sustancia determina cuál de estos comportamientos exhibirá la sustancia? Por ejemplo, ¿por qué algunas sustancias que contienen grupos OH se comportan como bases y liberan los iones OH^- en la disolución, mientras que otras se comportan como ácidos y se ionizan para liberar los iones H^+ ? ¿Por qué algunos ácidos son más fuertes que otros? En esta sección explicaremos brevemente los efectos de la estructura química sobre el comportamiento ácido-base.

Factores que influyen en la fuerza de los ácidos

Una molécula que contiene H transfiere un protón sólo si el enlace $\text{H}-\text{X}$ se polariza de la siguiente forma:



En los hidruros iónicos, como el NaH, lo inverso es verdadero; el átomo de H posee una carga negativa y se comporta como un aceptor de protones. En esencia, los enlaces $\text{H}-\text{X}$ no polares, como el enlace $\text{H}-\text{C}$ en el CH_4 , no producen disoluciones acuosas ácidas ni básicas.

Un segundo factor que ayuda a determinar si la molécula que contiene un enlace $\text{H}-\text{X}$ donará un protón es la fuerza del enlace. Los enlaces muy fuertes se disocian con más dificultad que los enlaces más débiles. Este factor es importante, por ejemplo, en el caso de los halogenuros de hidrógeno. El enlace $\text{H}-\text{F}$ es el enlace $\text{H}-\text{X}$ más polar. Por consiguiente, se podría esperar que el HF fuera un ácido muy fuerte si el primer factor fuera el único que contara. Sin embargo, el HF tiene el enlace más fuerte entre los halogenuros de hidrógeno, como se puede apreciar en la tabla 8.4. Como resultado, el HF es un ácido débil, mientras que todos los demás halogenuros de hidrógeno son ácidos fuertes en agua.

Un tercer factor que influye en la facilidad con la que un átomo de hidrógeno se ioniza a partir de un HX es la estabilidad de la base conjugada, X^- . Por lo general, mientras más grande sea la estabilidad de su base conjugada, más fuerte será el ácido. Con frecuencia la fuerza de un ácido es una combinación de los tres factores: (1) la polaridad del enlace $\text{H}-\text{X}$; (2) la fuerza del enlace $\text{H}-\text{X}$, y (3) la estabilidad de la base conjugada, X^- .

Ácidos binarios

Por lo general, la fuerza del enlace $\text{H}-\text{X}$ es el factor más importante para determinar la fuerza del ácido entre los ácidos binarios (aquellos que contienen hidrógeno y sólo otro elemento) en el cual X está en el mismo grupo de la tabla periódica. La fuerza de un enlace $\text{H}-\text{X}$ tiende a disminuir al aumentar el tamaño del elemento X. Como resultado, la fuerza del enlace disminuye y la acidez aumenta hacia abajo en un grupo. De esta manera, el HCl es un ácido más fuerte que el HF y el H_2S es un ácido más fuerte que el H_2O .

	GRUPO			
	4A	5A	6A	7A
Periodo 2	CH ₄ No presenta propiedades ácidas o básicas	NH ₃ Base débil	H ₂ O ---	HF Ácido débil
Periodo 3	SiH ₄ No presenta propiedades ácidas o básicas	PH ₃ Base débil	H ₂ S Ácido débil	HCl Ácido fuerte

▲ **Figura 16.12** Tendencia de las propiedades ácido-base de los hidruros binarios. La acidez de los compuestos binarios del hidrógeno y de los no metales aumenta al desplazarse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de arriba hacia abajo en un grupo.

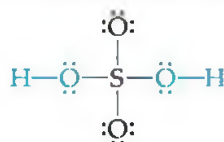
Las fuerzas de enlace cambian menos al moverse a lo largo de un periodo de la tabla periódica, que hacia abajo en un grupo. Como resultado, la polaridad de enlace es el factor principal determinante de la acidez de los ácidos binarios en el mismo *periodo*. De esta manera, la acidez aumenta al aumentar la electronegatividad del elemento X, como generalmente sucede al moverse de izquierda a derecha en un periodo. Por ejemplo, la acidez de los elementos del segundo periodo varía de acuerdo con el siguiente orden: CH₄ < NH₃ << H₂O < HF. Debido a que el enlace C—H es en esencia no polar, el CH₄ no muestra tendencia para formar iones H⁺ y CH₃[−]. Aunque el enlace N—H es polar, el NH₃ tiene un par de electrones no enlazantes en el átomo de nitrógeno que domina su química, por lo que el NH₃ actúa como una base y no como un ácido. Las tendencias periódicas en las fuerzas de los ácidos de los compuestos binarios de hidrógeno y los no metales de los periodos 2 y 3 se resumen en la figura 16.12 ▲.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el factor principal determinante en el aumento de la acidez de los ácidos binarios al moverse hacia abajo en un grupo de la tabla periódica? ¿Cuál es el factor más importante al desplazarse a lo largo de un periodo?

Oxiácidos

Muchos ácidos comunes, como el ácido sulfúrico, contienen uno o más enlaces O—H:

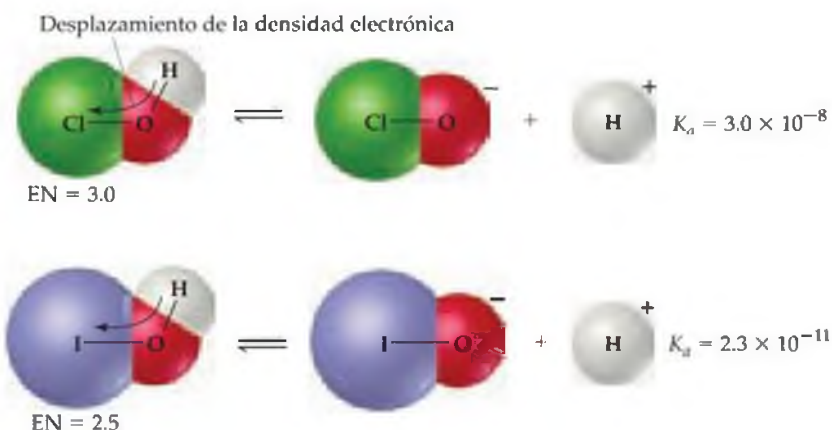


Los ácidos en los que los grupos OH y posiblemente átomos de oxígeno adicionales se enlazan a un átomo central se conocen como **oxiácidos**. El grupo OH también está presente en las bases. ¿Qué factores determinan si el grupo OH se comportará como una base o como un ácido?

Consideremos un grupo OH enlazado a algún átomo Y, el cual podría a su vez tener otros grupos unidos a éste:



En un extremo Y podría ser un metal, como Na, K o Mg. Debido a sus electronegatividades bajas, el par de electrones compartido entre Y y O se transfiere por completo al oxígeno y se forma un compuesto iónico que contiene OH[−]. De esta manera dichos compuestos son las fuentes de los iones OH[−] y suelen comportarse como bases.



◀ **Figura 16.13** La acidez de los oxiácidos aumenta conforme aumenta la electronegatividad del átomo central. Al aumentar la electronegatividad del átomo enlazado a un grupo OH, aumenta la facilidad con la que el ion hidrógeno se libera. El desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo electronegativo polariza todavía más el enlace O—H, lo cual favorece la ionización. Además, el átomo electronegativo ayudará a estabilizar a la base conjugada, lo cual también da lugar a un ácido más fuerte. Como el Cl es más electronegativo que el I, el HClO es un ácido más fuerte que el HIO.

Cuando Y es un no metal, el enlace con el O es covalente y la sustancia no pierde el OH⁻ con facilidad. Al contrario, estos compuestos pueden ser ácidos o neutros. Por lo general, al aumentar la electronegatividad de Y, también lo hace la acidez de la sustancia. Esto sucede por dos razones: primero, conforme la densidad electrónica se dirige hacia Y, el enlace O—H se vuelve más débil y más polar, y por consiguiente favorece la pérdida de H⁺ (Figura 16.13 ▲). Segundo, debido a que la base conjugada por lo general es un anión, su estabilidad por lo general aumenta conforme aumenta la electronegatividad de Y.

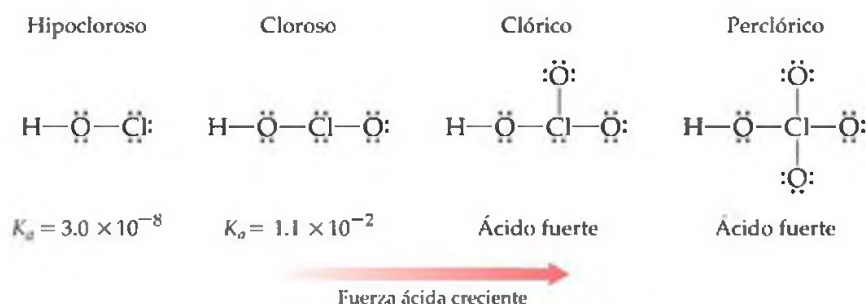
Muchos oxiácidos contienen átomos adicionales de oxígeno enlazados al átomo central Y. Los átomos adicionales de oxígeno electronegativos atraen la densidad electrónica del enlace O—H, e incrementan más su polaridad. El aumento del número de átomos de oxígeno ayuda también a estabilizar la base conjugada mediante el aumento de su habilidad para “extender” su carga negativa. Entonces, la fuerza de un ácido aumentará conforme átomos electronegativos adicionales se enlacen al átomo central Y.

Podemos resumir estos conceptos como dos sencillas reglas que relacionan la fuerza ácida de los oxiácidos con la electronegatividad de Y y con el número de grupos unidos a Y.

1. En el caso de los oxiácidos que tienen el mismo número de grupos OH y el mismo número de átomos de O, la fuerza del ácido aumenta al aumentar la electronegatividad del átomo central Y. Por ejemplo, la fuerza de los ácidos hipohalosos, que tienen una estructura H—O—Y, aumenta conforme aumenta la electronegatividad de Y (Tabla 16.6 ►).
2. Para los oxiácidos que tienen el mismo átomo central Y, la fuerza del ácido aumenta al incrementarse el número de átomos de oxígeno unidos a Y. Por ejemplo, la fuerza de los oxiácidos del cloro aumenta de forma constante, partiendo del ácido hipocloroso (HClO) hasta el ácido perclórico (HClO₄).

TABLA 16.6 ■ Valores de electronegatividad (EN) de Y y constantes de disociación ácida

Ácido	EN de Y	K_a
HClO	3.0	3.0×10^{-8}
HBrO	2.8	2.5×10^{-9}
HIO	2.5	2.3×10^{-11}



Debido a que el número de oxidación del átomo central aumenta cuando aumenta el número de átomos de O enlazados, se puede establecer esta correlación de forma equivalente: en una serie de oxiácidos, la acidez aumenta al aumentar el número de oxidación del átomo central.

■ EJERCICIO RESUELTO 16.20 Predicción de la acidez relativa a partir de la composición y la estructura

Clasifique los compuestos de cada una de las siguientes series en orden de fuerza de acidez creciente: (a) AsH_3 , HI , NaH , H_2O ; (b) H_2SO_4 , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 .

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide clasificar dos grupos de compuestos en orden del ácido más débil al ácido más fuerte. En (a), las sustancias son compuestos binarios que contienen H, mientras que en (b) las sustancias son oxiácidos.

Estrategia: Para los compuestos binarios del inciso (a) tomaremos en cuenta las electronegatividades de As, I, Na y O con respecto al H. Una electronegatividad más alta provocará que el H tenga una carga parcial positiva más alta, lo que provoca que el compuesto sea más ácido. Para los oxiácidos del inciso (b), consideraremos tanto las electronegatividades relativas del átomo central (S y Se) como el número de átomos de oxígeno enlazados al átomo central.

Resolución:

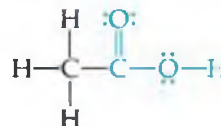
(a) Debido a que Na está en el lado izquierdo de la tabla periódica, sabemos que tiene una electronegatividad muy baja. Como resultado, el hidrógeno en el NaH tiene una carga negativa. De esta forma, el NaH debería ser el compuesto menos ácido (más básico) de la lista. Debido a que el arsénico es menos electronegativo que el oxígeno, podríamos esperar que el AsH_3 fuera una base débil con respecto al agua. Podríamos hacer la misma predicción ampliando las tendencias mostradas en la figura 16.2. Además, esperamos que los compuestos binarios de hidrógeno y halógenos, los cuales son los elementos más electronegativos de cada periodo, sean ácidos con respecto al agua. De hecho, el HI es uno de los ácidos fuertes en el agua. Así, el orden de acuerdo con una acidez creciente es $\text{NaH} < \text{AsH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HI}$. (b) Los ácidos H_2SO_4 y H_2SeO_4 tienen el mismo número de átomos de O y de grupos OH. En tales casos, la fuerza del ácido se incrementa al aumentar la electronegatividad del átomo central. Debido a que el S es más electronegativo que el Se, podemos predecir que el H_2SO_4 es más ácido que el H_2SeO_4 . A continuación, podemos comparar H_2SeO_4 y H_2SeO_3 . Para los ácidos con el mismo átomo central, la acidez aumenta al aumentar el número de átomos de oxígeno enlazados al átomo central. Así, el H_2SeO_4 debe ser un ácido más fuerte que el H_2SeO_3 . De esta manera, predecimos el orden de acidez creciente como $\text{H}_2\text{SeO}_3 < \text{H}_2\text{SeO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

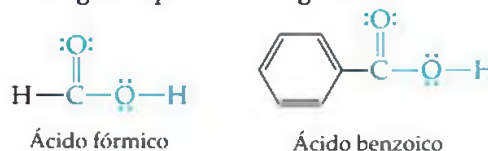
En cada uno de los siguientes pares elija el compuesto que genere una disolución más ácida (o menos básica): (a) HBr , HF ; (b) PH_3 , H_2S ; (c) HNO_2 , HNO_3 ; (d) H_2SO_3 , H_2SeO_3 .
Respuestas: (a) HBr , (b) H_2S , (c) HNO_3 , (d) H_2SO_3 .

Ácidos carboxílicos

Otro grupo numeroso de ácidos se puede ilustrar con el ácido acético:



La parte de la estructura que aparece en azul se llama *grupo carboxilo*, el cual con frecuencia se escribe como COOH . De esta manera, la fórmula química del ácido acético se escribe como CH_3COOH , en donde sólo se puede ionizar el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo. Los ácidos que contienen un grupo carboxilo se llaman **ácidos carboxílicos** y forman la categoría más grande de los ácidos orgánicos. El ácido fórmico y el ácido benzoico, cuyas estructuras se representan abajo, son otros ejemplos de esta larga e importante categoría de ácidos.

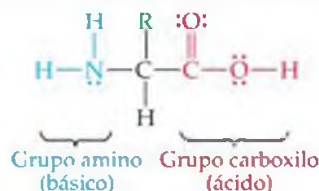


El ácido acético (CH_3COOH) es un ácido débil ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$). Dos factores contribuyen al comportamiento ácido de los ácidos carboxílicos. Primero, el átomo adicional de oxígeno unido al carbono del grupo carboxilo atrae la densidad electrónica del enlace $\text{O}-\text{H}$, lo que incrementa su polaridad y ayuda a estabilizar la

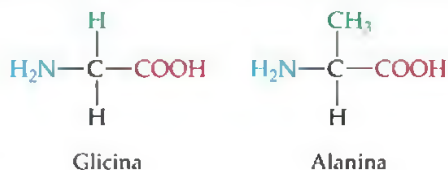
La química y la vida

COMPORTAMIENTO ANFÓTERO DE LOS AMINOÁCIDOS

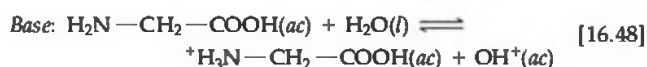
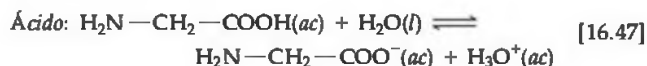
Los aminoácidos son los componentes estructurales de las proteínas. A continuación aparece la estructura general de los aminoácidos, en donde los aminoácidos diferentes tienen distintos grupos R unidos al átomo de carbono central.



Por ejemplo, en la *glicina*, que es el aminoácido más sencillo, R es un átomo de hidrógeno, mientras que en la *alanina*, R es un grupo CH_3 .

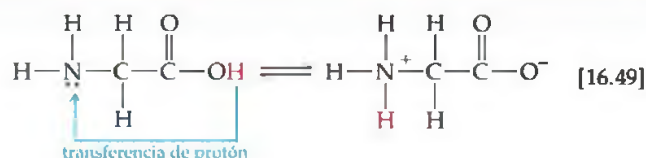


Los aminoácidos contienen un grupo carboxilo y por consiguiente se comportan como ácidos. Además, contienen un grupo NH_2 , característico de las aminas (Sección 16.7) y por lo tanto pueden también actuar como bases. De esta manera, los aminoácidos son anfóteros. En el caso de la glicina, podríamos esperar que tanto las reacciones ácidas como las básicas con agua fueran de la siguiente forma:



El pH de una disolución de glicina en agua es de aproximadamente 6.0, lo que indica que es un ácido ligeramente más fuerte que una base.

Sin embargo, la química ácido-base de los aminoácidos es de alguna manera más complicada de lo que se muestra en las ecuaciones 16.47 y 16.48. Debido a que el COOH puede actuar como un ácido y que el grupo NH_2 puede actuar como una base, los aminoácidos experimentan una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry "autosuficiente" en la cual el protón del grupo carboxilo se transfiere al átomo de nitrógeno básico:



Molécula neutral

Zwitterion (ion dipolo)

Aunque la forma del aminoácido del lado derecho de la ecuación 16.49 es eléctricamente neutra, en conjunto tiene un extremo con carga positiva y otro extremo con carga negativa. A una molécula de este tipo se le llama un *zwitterion* (ion dipolo, término alemán para "ion híbrido").

¿Los aminoácidos exhiben alguna propiedad que indique que se comportan como zwitteriones? Si es así, deberían comportarse de forma similar a las sustancias iónicas. ∞ (Sección 8.2) Los aminoácidos cristalinos (Figura 16.14 $\blacktriangledown$) tienen puntos de fusión relativamente altos, por lo general arriba de los 200°C , lo cual es la característica de los sólidos iónicos. Los aminoácidos son mucho más solubles en agua que en disolventes no polares. Además, los momentos dipolares de los aminoácidos son grandes, consistentes con una gran separación de carga en la molécula. Así, la capacidad de los aminoácidos de actuar de manera simultánea como ácidos y como bases tiene efectos importantes en sus propiedades.

Ejercicio relacionado: 16.119.



▲ **Figura 16.14 Lisina.** Uno de los aminoácidos que se encuentran en las proteínas, la lisina está disponible como complemento dietético. La L en la etiqueta se refiere a un arreglo específico de átomos que se encuentra en los aminoácidos de manera natural. Las moléculas con un arreglo L son imágenes especulares de las moléculas con arreglo D, tal como nuestra mano izquierda es la imagen especular de nuestra mano derecha.

base conjugada. Segundo, la base conjugada del ácido carboxílico (un *anión carboxilato*) puede presentar resonancia (Sección 8.6), la cual contribuye aún más a la estabilidad del anión al extender la carga negativa sobre varios átomos.

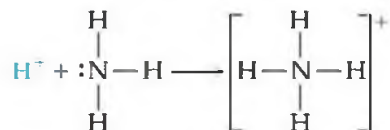


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué grupo de átomos está presente en todos los ácidos carboxílicos?

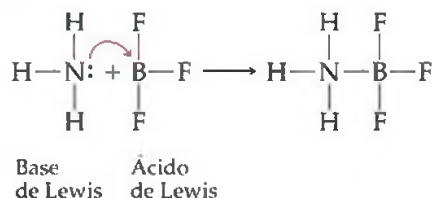
16.11 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

Para que una sustancia sea un aceptor de protones (una base de Brønsted-Lowry), debe tener un par de electrones no compartido para enlazar al protón. Por ejemplo, el NH_3 actúa como un aceptor de protones. Mediante las estructuras de Lewis, podemos escribir la reacción entre H^+ y NH_3 de la siguiente forma:



G. N. Lewis fue el primero en observar este aspecto de las reacciones ácido-base. Propuso una definición de ácido y de base que hace énfasis en el par de electrones compartido. Un **ácido de Lewis** es un aceptor de pares de electrones y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones.

Todas las bases que hemos estudiado hasta ahora ya sea OH^- , H_2O , una amina o un anión, son donadoras de pares de electrones. Todo lo que es una base en el sentido de Brønsted-Lowry (un aceptor de protones) es también una base en el sentido de Lewis (un donador de par de electrones). Sin embargo, en la teoría de Lewis una base puede donar sus pares de electrones a algo diferente de H^+ . Por lo tanto la definición de Lewis incrementa en gran medida el número de especies que se pueden considerar ácidas; el H^+ es un ácido de Lewis, pero no el único. Por ejemplo, considere la reacción entre NH_3 y BF_3 . Esta reacción ocurre debido a que el BF_3 tiene un orbital vacío en su capa de valencia. [∞ \(Sección 8.7\)](#) Por lo tanto es un aceptor de pares de electrones (un ácido de Lewis) hacia el NH_3 , el cual dona el par de electrones. La flecha curva muestra la donación de un par de electrones de N a B para formar un enlace covalente.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué característica debe tener cualquier molécula o ion para actuar como una base de Lewis?

En este capítulo hemos destacado el agua como el disolvente y el protón como la fuente de las propiedades ácidas. En tales casos encontramos que la definición de Brønsted-Lowry de los ácidos y las bases es la más útil. De hecho, cuando se indica que una sustancia es ácida o básica, por lo general pensamos en disoluciones acuosas y se emplean estos términos en el sentido de Arrhenius o de Brønsted-Lowry. La ventaja de la teoría de Lewis es que nos permite tratar con una amplia variedad de reacciones, incluso aquellas que no involucran la transferencia de protones, como las reacciones ácido-base. Para evitar confusión, a una sustancia como el BF_3 pocas veces se le llama ácido a menos que el contexto deje en claro que usamos la palabra en el sentido de la definición de Lewis. Por el contrario, las sustancias que funcionan como aceptores de pares de electrones se definen de manera explícita como “ácidos de Lewis”.

Los ácidos de Lewis incluyen moléculas que, como el BF_3 , tienen un octeto incompleto de electrones. Además, muchos cationes sencillos pueden funcionar como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el Fe^{3+} interactúa fuertemente con iones cianuro para formar el ion ferricianuro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.



El ion Fe^{3+} tiene orbitales vacíos que aceptan pares de electrones donados por los iones cianuro; en el capítulo 24 veremos más sobre los orbitales que utiliza el ion Fe^{3+} . El ion metálico presenta también una carga alta, lo que contribuye a la interacción con los iones CN^- .

Algunos compuestos con enlaces múltiples pueden comportarse como ácidos de Lewis. Por ejemplo, la reacción del dióxido de carbono con agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3) se puede representar como la unión de una molécula de agua al CO_2 , en la cual el agua actúa como un donador del par de electrones y el CO_2 como un aceptor del par de electrones, como aparece en el margen. El par de electrones de uno de los enlaces dobles carbono-oxígeno se desplaza hacia el oxígeno y deja un orbital vacío en el carbono que puede actuar como un aceptor del par de electrones. Mostramos el desplazamiento de estos electrones por medio de flechas. Después de que se forma el producto ácido-base inicial, un protón se mueve desde un oxígeno hacia otro, con lo que se forma ácido carbónico. Una reacción ácido-base de Lewis similar se lleva a cabo cuando cualquier óxido de un no metal se disuelve en agua para formar una disolución ácida.

Hidrólisis de los iones metálicos

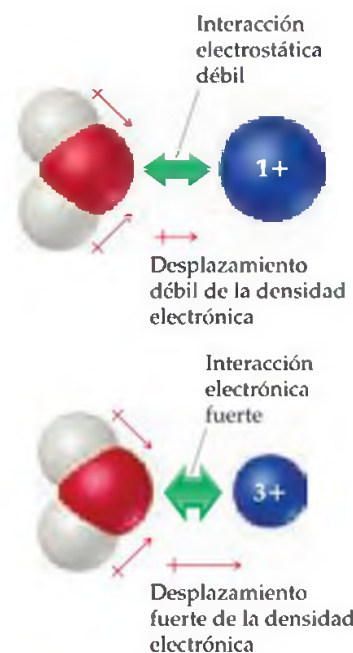
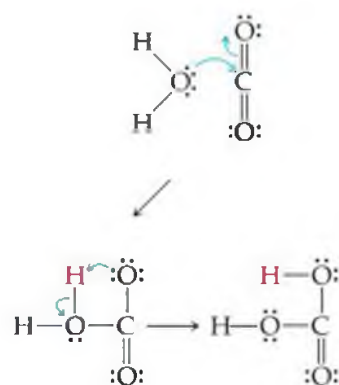
Como ya vimos, la mayoría de los iones metálicos se comportan como ácidos en disolución acuosa. (Sección 16.9) Por ejemplo, una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ es bastante ácida. Una disolución acuosa de ZnCl_2 también es ácida, pero en menor magnitud. El concepto de Lewis permite explicar la interacción entre los iones metálicos y las moléculas de agua que dan origen a este comportamiento ácido.

Debido a que los iones metálicos tienen carga positiva, atraen a los pares de electrones no compartidos de las moléculas de agua. Es principalmente esta interacción, llamada *hidratación*, lo que origina que las sales se disuelvan en agua. (Sección 13.1) El proceso de hidratación se puede visualizar como una interacción ácido-base de Lewis en la cual el ion metálico actúa como un ácido de Lewis y las moléculas de agua como bases de Lewis. Cuando la molécula de agua interactúa con el ion metálico con carga positiva, la densidad electrónica se atraída por el oxígeno, como se ilustra en la figura 16.15. Este flujo de la densidad electrónica polariza en mayor grado el enlace O—H; como resultado, las moléculas de agua que se enlazan al ion metálico son más ácidas que las del disolvente solo.

El ion Fe^{3+} hidratado, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, al cual por lo general se representa de manera simple como $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$, actúa como una fuente de protones:



La constante de disociación ácida para esta reacción de hidrólisis tiene el valor $K_a = 2 \times 10^{-3}$, de modo que el $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ es un ácido bastante fuerte. Por lo general, las constantes de disociación ácida para las reacciones de hidrólisis aumentan al aumentar la carga y al disminuir el radio del ion (Figura 16.15). Así, el ion Cu^{2+} , el cual tiene una carga más pequeña y un radio más grande que el Fe^{3+} , forma disoluciones menos ácidas que el Fe^{3+} : la K_a para el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ es 1×10^{-8} . La hidrólisis ácida de varias sales de iones metálicos se puede apreciar en la figura 16.16. Observe que el ion Na^+ , el cual es más grande y tiene sólo una carga de $1+$ (y el cual previamente identificamos como el catión de una base fuerte), no muestra hidrólisis ácida y produce una disolución neutra.



▲ **Figura 16.15** La acidez de un catión hidratado depende de la carga y del tamaño del catión. La interacción entre una molécula de agua y un catión es mucho más fuerte cuando el catión es un ion más pequeño de carga más grande. La atracción de la densidad electrónica hacia el catión debilita el enlace O—H polar de la molécula de agua y permite la transferencia de un ion H^+ hacia una molécula de agua cercana. Como resultado, los cationes hidratados tienden a ser ácidos y su acidez aumenta conforme la carga aumenta y el tamaño disminuye.



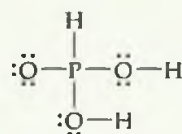
◀ **Figura 16.16** Efecto de los cationes sobre el pH de una disolución. Los valores del pH de disoluciones 1.0 M de una serie de sales de nitrato se estiman mediante el uso de indicadores ácido-base.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes cationes será el más ácido y por qué: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ?

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

El ácido fosforoso (H_3PO_3) tiene la siguiente estructura de Lewis.



(a) Explique por qué el H_3PO_3 es diprótico y no triprótico. (b) Una muestra de 25.0 mL de una disolución de H_3PO_3 se titula con NaOH 0.102 M. Se requieren 23.3 mL de NaOH para neutralizar ambos protones ácidos. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de H_3PO_3 ? (c) La disolución original del inciso (b) tiene un pH de 1.59. Calcule el porcentaje de ionización y K_{a1} para H_3PO_3 , asuma que $K_{a1} \gg K_{a2}$. (d) ¿Cómo se compara de manera cualitativa la presión osmótica de una disolución de HCl 0.050 M con la de una disolución de H_3PO_3 0.050 M? Explique su respuesta.

SOLUCIÓN

Utilizaremos lo aprendido acerca de la estructura molecular y su efecto sobre el comportamiento ácido para responder el inciso (a). Luego utilizaremos la estequiometría y la relación entre pH y $[\text{H}^+]$ para contestar los incisos (b) y (c). Por último consideraremos la fuerza del ácido con el objeto de comparar las propiedades coligativas de las dos disoluciones del inciso (d).

(a) Los ácidos tienen enlaces polares $\text{H}-\text{X}$. A partir de la figura 8.6 vemos que la electronegatividad del H es 2.1 y que la del P también es 2.1. Debido a que los dos elementos tienen la misma electronegatividad, el enlace $\text{H}-\text{P}$ es no polar. (Sección 8.4) De esta manera, este H no puede ser ácido. Sin embargo, los otros dos átomos de H están enlazados al O, el cual tiene una electronegatividad de 3.5. Por lo tanto, los enlaces $\text{H}-\text{O}$ son polares, donde el H tiene una carga parcial positiva. Estos dos átomos de H son en consecuencia ácidos.

(b) La ecuación química para la reacción de neutralización es



A partir de la definición de molaridad, $M = \text{mol/L}$, por lo tanto moles = $M \times L$. (Sección 4.5) Así, el número de moles de NaOH adicionados a la disolución es $(0.0233 \text{ L})(0.102 \text{ mol/L}) = 2.38 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH . La ecuación balanceada indica que se consumen 2 moles de NaOH por cada mol de H_3PO_3 . De esta manera, el número de moles de H_3PO_3 en la muestra es

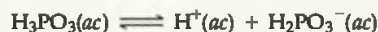
$$(2.38 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}) \left(\frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_3}{2 \text{ mol NaOH}} \right) = 1.19 \times 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_3$$

Por consiguiente, la concentración de la disolución de H_3PO_3 es igual a $(1.19 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (0.0250 \text{ L}) = 0.0476 \text{ M}$.

(c) A partir del pH de la disolución, 1.59, podemos calcular $[\text{H}^+]$ en el equilibrio.

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-1.59) = 10^{-1.59} = 0.026 \text{ M} \text{ (dos cifras significativas)}$$

Debido a que $K_{a1} \gg K_{a2}$, la gran mayoría de los iones en la disolución son de la primera etapa de ionización del ácido.



Debido a que se forma un ion H_2PO_3^- por cada ion H^+ formado, las concentraciones de equilibrio del H^+ y del H_2PO_3^- son iguales: $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_3^-] = 0.026 \text{ M}$. La concentración de equilibrio del H_3PO_3 es igual a la concentración inicial menos la cantidad que se ioniza para formar H^+ y H_2PO_3^- : $[\text{H}_3\text{PO}_3] = 0.0476 \text{ M} - 0.026 \text{ M} = 0.022 \text{ M}$ (dos cifras significativas). Estos resultados se pueden tabular de la siguiente manera:

	$\text{H}_3\text{PO}_3(ac)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(ac)$	+	$\text{H}_2\text{PO}_3^-(ac)$
Inicial	0.0476 M		0		0
Cambio	-0.026 M		+0.026 M		+0.026 M
Equilibrio	0.022 M		0.026 M		0.026 M

El porcentaje de ionización es

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{H}_3\text{PO}_3]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{0.026 \text{ M}}{0.0476 \text{ M}} \times 100\% = 55\%$$

La primera constante de disociación ácida es

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_3]} = \frac{(0.026)(0.026)}{0.022} = 0.031$$

(d) La presión osmótica es una propiedad coligativa y depende de la concentración total de partículas en la disolución. (Sección 13.5) Debido a que HCl es un ácido fuerte, una disolución 0.050 M contendrá $\text{H}^+(\text{ac})$ 0.050 M y $\text{Cl}^-(\text{ac})$ 0.050 M, o un total de 0.100 mol/L de partículas. Debido a que el H_3PO_3 es un ácido débil, se ioniza en menor magnitud que el HCl y, por lo tanto, existen menos partículas en la disolución de H_3PO_3 . Como resultado, la disolución de H_3PO_3 tendrá la presión osmótica más baja.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 16.1 Los ácidos y las bases se identificaron por vez primera a partir de las propiedades de sus disoluciones acuosas. Por ejemplo, los ácidos convierten en rojo al tornasol, mientras que las bases lo vuelven azul. Arrhenius identificó que las propiedades de las disoluciones ácidas se deben a los iones $\text{H}^+(\text{ac})$ y las de las disoluciones básicas se deben a los iones $\text{OH}^-(\text{ac})$.

Sección 16.2 El concepto de Brønsted-Lowry de los ácidos y de las bases es más general que el concepto de Arrhenius y hace énfasis en la transferencia de un protón (H^+) desde un ácido hacia una base. El ion H^+ , que es solamente un protón sin electrones de valencia circundantes, tiene un fuerte enlace con el agua. Por esta razón, con frecuencia el ion hidronio, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$, se utiliza para representar la forma predominante del H^+ en agua, en lugar del más sencillo $\text{H}^+(\text{ac})$.

Un **ácido de Brønsted-Lowry** es una sustancia que dona un protón a otra sustancia; una **base de Brønsted-Lowry** es una sustancia que acepta un protón de otra sustancia. El agua es una sustancia **anfótera**, que puede funcionar ya sea como un ácido o como una base de Brønsted-Lowry, dependiendo de la sustancia con la cual reacciona.

La **base conjugada** de un ácido de Brønsted-Lowry es la especie que permanece cuando se elimina un protón del ácido. El **ácido conjugado** de una base de Brønsted-Lowry es la especie formada mediante la adición de un protón a la base. Juntos, a un ácido y su base conjugada (o una base y su ácido conjugado) se les llama **par conjugado ácido-base**.

Las fuerzas ácido-base de los pares conjugados ácido-base están relacionadas. Mientras más fuerte sea el ácido, más débil es su base conjugada; mientras más débil sea un ácido, más fuerte es su base conjugada. En cada reacción ácido-base, la posición del equilibrio favorece la transferencia del protón del ácido más fuerte a la base más fuerte.

Sección 16.3 El agua se ioniza en una proporción baja y forma $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{OH}^-(\text{ac})$. La magnitud de esta **autoionización** se expresa mediante la **constante del producto iónico** del agua: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (25 °C). Esta relación describe tanto al agua pura como a las disoluciones

acuosas. La expresión K_w indica que el producto de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ es una constante. Así, mientras $[\text{H}^+]$ aumenta, $[\text{OH}^-]$ disminuye. Las disoluciones ácidas son aquellas que contienen más $\text{H}^+(\text{ac})$ que $\text{OH}^-(\text{ac})$; las disoluciones básicas contienen más $\text{OH}^-(\text{ac})$ que $\text{H}^+(\text{ac})$.

Sección 16.4 La concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ se puede expresar en términos de **pH**: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. A 25 °C el pH de una disolución neutra es 7.00, mientras que el pH de una disolución ácida está por debajo de 7.00 y el pH de una disolución básica está por arriba de 7.00. La notación **pX** se utiliza también para representar el logaritmo negativo de otras cantidades pequeñas, como en **pOH** y en **pK_w**. El pH de una disolución se puede medir mediante el uso de un pH metro o se puede estimar mediante el uso de indicadores ácido-base.

Sección 16.5 Los ácidos fuertes son electrolitos fuertes que se ionizan por completo en una disolución acuosa. Los ácidos fuertes comunes son: HCl, HBr, HI, HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 y H_2SO_4 . Las bases conjugadas de los ácidos fuertes tienen una basicidad insignificante.

Las bases fuertes comunes son los hidróxidos iónicos de metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos pesados. Los cationes de estos metales tienen una acidez insignificante.

Sección 16.6 Los ácidos débiles son electrolitos débiles; sólo existen algunas moléculas en forma ionizada en una disolución. El grado de ionización se expresa mediante la **constante de disociación ácida**, K_a , la cual es la constante de equilibrio para la reacción $\text{HA}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{A}^-(\text{ac})$, la que también se puede escribir como $\text{HA}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{A}^-(\text{ac})$. Mientras más grande sea el valor de K_a , más fuerte es el ácido. Para disoluciones con la misma concentración, un ácido más fuerte tiene también un **porcentaje de ionización** más grande. Se puede utilizar la concentración de un ácido débil y el valor de K_a para calcular el pH de una disolución.

Los **ácidos polipróticos**, como el H_2SO_3 , tienen más de un protón ionizable. Estos ácidos tienen constantes de disociación ácida que disminuyen en magnitud en el orden de

$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Debido a que casi todo el $H^+(ac)$ en una disolución de ácido poliprótico proviene de la primera etapa de disociación, por lo general el pH se puede estimar de manera satisfactoria considerando sólo K_{a1} .

Secciones 16.7 y 16.8 Las bases débiles incluyen NH_3 , las aminas y los aniones de los ácidos débiles. La magnitud a la cual una base débil reacciona con agua para generar el ácido conjugado correspondiente y OH^- se mide mediante la constante de disociación básica, K_b . Ésta es la constante de equilibrio para la reacción $B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(ac) + OH^-(ac)$, donde B es la base.

La relación entre la fuerza de un ácido y la fuerza de su base conjugada se expresa de manera cuantitativa mediante la ecuación $K_a \times K_b = K_w$, donde K_a y K_b son las constantes de disociación para los pares conjugados ácido-base.

Sección 16.9 Las propiedades ácido-base de las sales se pueden atribuir al comportamiento de sus cationes y aniones respectivos. A la reacción de los iones con agua, que da como resultado el cambio del pH, se le llama **hidrólisis**. Los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos y los aniones de los ácidos fuertes no experimentan hidrólisis. Actúan siempre como iones espectadores en la química ácido-base.

Sección 16.10 La tendencia de una sustancia a mostrar características ácidas o básicas en agua puede correlacionarse con su estructura química. Un carácter ácido requiere la presencia de un enlace $H-X$ altamente polar. También se favorece la acidez cuando el enlace $H-X$ es débil y cuando el ion X^- es muy estable.

En los **oxiácidos** con el mismo número de grupos OH y el mismo número de átomos de O, la fuerza ácida aumenta al aumentar la electronegatividad del átomo central. Para los oxiácidos con el mismo átomo central, la fuerza ácida se incrementa al aumentar el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central. Las estructuras de los **ácidos carboxílicos**, los cuales son ácidos orgánicos que contienen el grupo COOH, también ayudan a comprender su acidez.

Sección 16.11 El concepto de Lewis de los ácidos y las bases pone énfasis en el par de electrones compartido en vez del protón. Un **ácido de Lewis** es un aceptor de pares de electrones y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones. El concepto de Lewis es más general que el de Brønsted-Lowry debido a que se puede aplicar a casos en los cuales el ácido es alguna sustancia diferente del H^+ . El concepto de Lewis ayuda a explicar por qué muchos cationes metálicos hidratados forman soluciones ácidas acuosas. Por lo general, la acidez de estos cationes aumenta al aumentar sus cargas y al disminuir el tamaño de los iones metálicos.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender la naturaleza del protón hidratado, representado como $H^+(ac)$ o $H_3O^+(ac)$.
- Definir e identificar los ácidos y las bases de Arrhenius.
- Definir e identificar los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry, e identificar los pares conjugados ácido-base.
- Relacionar la fuerza de un ácido con la fuerza de su base conjugada.
- Comprender cómo la posición de equilibrio de una reacción de transferencia de protones relaciona las fuerzas de los ácidos y las bases involucradas.
- Describir la autoionización del agua y comprender cómo están relacionadas $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$.
- Calcular el pH de una disolución dada $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$.
- Calcular el pH de un ácido fuerte o una base fuerte dada su concentración.
- Calcular K_a o K_b para un ácido débil o una base débil dada su concentración y el pH de la disolución.
- Calcular el pH de un ácido débil o una base débil o su porcentaje de ionización dada su concentración y K_a o K_b .
- Calcular K_b para un ácido débil dada la K_a de su ácido conjugado y de manera similar calcular K_a a partir de K_b .
- Predecir si una disolución acuosa de una sal será ácida, básica o neutra.
- Predecir la fuerza relativa de una serie de ácidos a partir de sus estructuras moleculares.
- Definir e identificar los ácidos y las bases de Lewis.

ECUACIONES CLAVE

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad [16.16]$$

El producto iónico del agua a 25 °C

$$pH = -\log[H^+] \quad [16.17]$$

Definición del pH

$$pOH = -\log[OH^-] \quad [16.18]$$

Definición de pOH

$$\bullet \text{ pH} + \text{pOH} = 14.00 \quad [16.20]$$

$$\bullet K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ o } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [16.25]$$

$$\bullet \text{ Porcentaje de ionización} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{equilibrio}}}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad [16.27]$$

$$\bullet K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad [16.34]$$

$$\bullet K_a \times K_b = K_w \quad [16.40]$$

Relación entre pH y pOH

La constante de disociación ácida para un ácido débil, HA

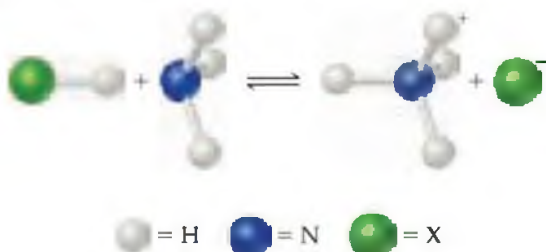
Porcentaje de ionización de un ácido débil

La constante de disociación básica de una base débil, B

Relación entre las constantes de disociación ácida y básica de un par conjugado ácido-base

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 16.1** (a) Identifique el ácido y la base de Brønsted-Lowry de la siguiente reacción:

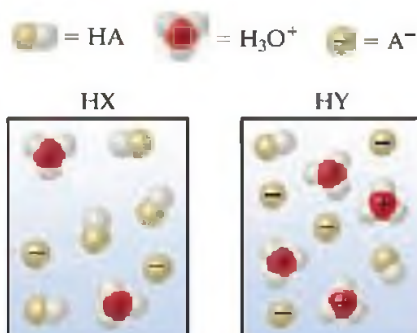


- (b) Identifique el ácido y la base de Lewis en la reacción. [Secciones 16.2 y 16.11]

- 16.2** Los diagramas siguientes representan disoluciones acuosas de dos ácidos monoproticos, HA (A = X o Y). Se omitieron las moléculas de agua para mayor claridad. (a) ¿Cuál es el ácido más fuerte, HX o HY? (b) ¿Cuál es la base más fuerte, X⁻ o Y⁻? (c) Si mezcla concentraciones iguales de HX y NaY, ¿el equilibrio

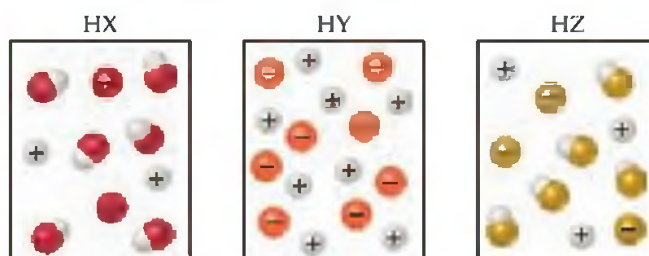


se desplazará en su mayoría a la derecha ($K_c > 1$) o a la izquierda ($K_c < 1$)? [Sección 16.2]

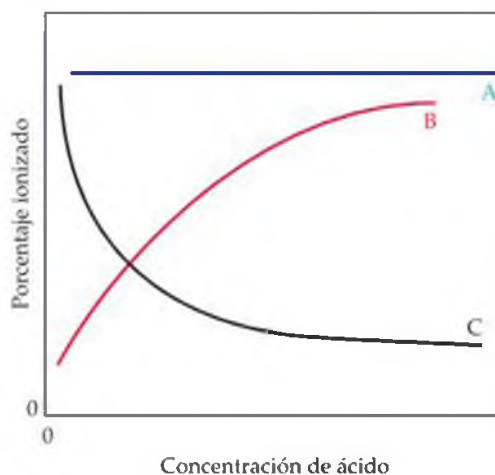


- 16.3** Los diagramas siguientes representan disoluciones acuosas de tres ácidos, HX, HY y HZ. Para mayor claridad, se omitieron las moléculas de agua y el protón hidratado se representa como una esfera sencilla en lugar de un ion hidronio.

- (a) ¿Cuál de los ácidos es un ácido fuerte? Explique su respuesta. (b) ¿Qué ácido tendría la constante de disociación ácida, K_a , más pequeña? (c) ¿Qué disolución tendría el pH más alto? [Secciones 16.5 y 16.6]



- 16.4** En cuál de los siguientes casos es más válida la aproximación de que la concentración de equilibrio de H⁺(ac) es pequeña con relación a la concentración inicial de HA: (a) [HA] inicial = 0.100 M y $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$, (b) [HA] inicial = 0.100 M y $K_a = 1.0 \times 10^{-4}$, (c) [HA] inicial = 0.100 M y $K_a = 1.0 \times 10^{-3}$? [Sección 16.6]
- 16.5** (a) ¿Cuál de estas tres líneas representa el efecto de la concentración sobre el porcentaje de ionización de un ácido débil? (b) Explique en términos cualitativos por qué la curva que eligió tiene esa forma. [Sección 16.6]

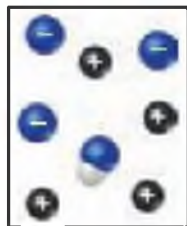


16.6 Haga referencia al diagrama que acompaña al ejercicio 16.3. (a) Clasifique los aniones, X^- , Y^- y Z^- , en orden de basicidad ascendente. (b) ¿Cuál de los iones tendrá la constante de disociación básica K_b más grande? [Secciones 16.2 y 16.8]

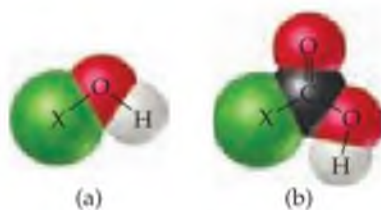
16.7 (a) Represente la estructura de Lewis para la molécula siguiente y explique por qué es capaz de actuar como una base. (b) ¿A qué clase de compuestos inorgánicos pertenece esta sustancia? (Vea las claves de colores en el ejercicio 16.1). [Sección 16.7]



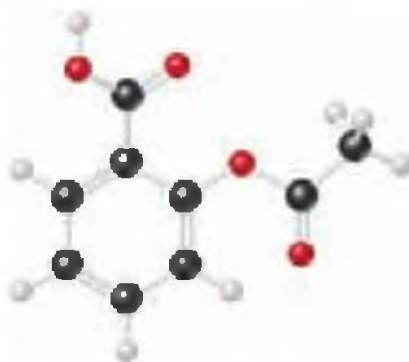
16.8 El siguiente diagrama representa una disolución acuosa formada disolviendo una sal de sodio de un ácido débil en agua. El diagrama muestra sólo los iones Na^+ , los iones X^- y las moléculas de HX . ¿Cuál ion es el que falta en el diagrama? Si se completa el diagrama al representar todos los iones, ¿cuántos de los iones faltantes se deben mostrar? [Sección 16.9]



16.9 (a) ¿Qué tipo de ácidos se representan mediante los siguientes modelos moleculares? (b) Indique cómo influye la acidez de cada molécula mediante el aumento de la electronegatividad del átomo X y explique el origen del efecto. [Sección 16.10]

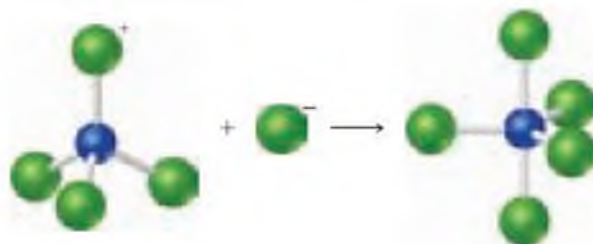


16.10 En este modelo de ácido acetilsalicílico (aspirina), identifique el grupo carboxilo en la molécula. [Sección 16.10]

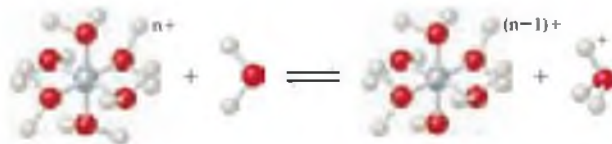


16.11 Clasifique los siguientes ácidos en orden de acidez creciente: CH_3COOH , $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH , CF_3COOH . [Sección 16.10]

16.12 (a) El diagrama siguiente representa la reacción de PCl_4^+ con Cl^- . Represente las estructuras de Lewis para los reactivos y los productos, e identifique el ácido y la base de Lewis de la reacción.



(b) La siguiente reacción representa la acidez de un catión hidratado. ¿De qué manera cambia la constante de equilibrio de la reacción al aumentar la carga del catión? [Sección 16.11]



EJERCICIOS

Ácidos y bases de Arrhenius y Brønsted-Lowry

16.13 Aunque el HCl y el H_2SO_4 tienen propiedades muy diferentes como sustancias puras, sus disoluciones acuosas poseen muchas propiedades comunes. Mencione algunas propiedades generales de estas disoluciones y explique su comportamiento general en términos de las especies presentes.

16.14 Aunque el $NaOH$ y el NH_3 puros tienen propiedades muy diferentes, sus disoluciones acuosas poseen muchas propiedades comunes. Mencione algunas propiedades generales de estas disoluciones y explique su comportamiento general en términos de las especies presentes.

16.15 (a) ¿Cuál es la diferencia entre las definiciones de Arrhenius y Brønsted-Lowry respecto a un ácido? (b) El $NH_3(g)$ y el $HCl(g)$ reaccionan para formar el sólido iónico $NH_4Cl(s)$ (Figura 16.3). ¿Cuál sustancia es el ácido de Brønsted-Lowry en la reacción? ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry?

16.16 (a) ¿Cuál es la diferencia entre las definiciones de Arrhenius y de Brønsted-Lowry respecto a una base? (b) Cuando se disuelve amoníaco en agua, se comporta como una base de Arrhenius y como una base de Brønsted-Lowry. Explique por qué.

16.17 (a) Escriba la base conjugada de los siguientes ácidos de Brønsted-Lowry: (i) HIO_3 , (ii) NH_4^+ . (b) Escriba el ácido conjugado de las siguientes bases de Brønsted-Lowry: (i) O^{2-} , (ii) $H_2PO_4^-$.

16.18 (a) Escriba la base conjugada de los siguientes ácidos de Brønsted-Lowry: (i) C_6H_5COOH , (ii) HPO_4^{2-} . (b) Escriba el ácido conjugado de las siguientes bases de Brønsted-Lowry: (i) CO_3^{2-} , (ii) $C_2H_5NH_2$.

- 16.19** Designe el ácido y la base de Brønsted-Lowry del lado izquierdo de cada una de las siguientes ecuaciones y designe también el ácido y la base conjugados del lado derecho:
- (a) $\text{NH}_4^+(ac) + \text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{HCN}(ac) + \text{NH}_3(ac)$
- (b) $(\text{CH}_3)_3\text{N}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$
- (c) $\text{HCOOH}(ac) + \text{PO}_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(ac) + \text{HPO}_4^{2-}(ac)$
- 16.20** Designe el ácido y la base de Brønsted-Lowry del lado izquierdo de cada ecuación y designe también el ácido y la base conjugados del lado derecho:
- (a) $\text{HBrO}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{BrO}^-(ac)$
- (b) $\text{HSO}_4^-(ac) + \text{HCO}_3^-(ac) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{CO}_3(ac)$
- (c) $\text{HSO}_3^-(ac) + \text{H}_3\text{O}^+(ac) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$
- 16.21** (a) El ion hidrogenoxalato (HC_2O_4^-) es un anfótero. Escriba una ecuación química balanceada que muestre la manera en que actúa como un ácido hacia el agua y otra ecuación que muestre como actúa como base hacia el agua. (b) ¿Cuál es el ácido conjugado de HC_2O_4^- ?, ¿cuál es la base conjugada?
- 16.22** (a) Escriba una ecuación para la reacción en la cual $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5^-(ac)$ actúa como una base en $\text{H}_2\text{O}(l)$. (b) Escriba una ecuación para la reacción en la cual $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5^-(ac)$ actúa como un ácido en $\text{H}_2\text{O}(l)$. (c) ¿Cuál es el ácido conjugado del $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5^-$?, ¿cuál es su base conjugada?
- 16.23** Identifique cada uno de los siguientes como base fuerte, base débil o como especie con basicidad insignificante. En cada caso escriba la fórmula de su ácido conjugado e indique si el ácido conjugado es un ácido fuerte, un ácido débil o una especie con acidez insignificante: (a) CH_3COO^- , (b) HCO_3^- , (c) O^{2-} , (d) Cl^- (e) NH_3 .
- 16.24** Clasifique cada uno de los siguientes como ácido fuerte, ácido débil o especie con acidez insignificante. En cada caso escriba la fórmula de su base conjugada e indique si la base conjugada es una base fuerte, una base débil o una especie con basicidad insignificante. (a) HNO_2 , (b) H_2SO_4 , (c) HPO_4^{2-} , (d) CH_4 , (e) CH_3NH_3^+ (un ion relacionado con NH_4^+).
- 16.25** (a) ¿Cuál de los siguientes es el ácido de Brønsted-Lowry más fuerte, HBrO o HBr ? (b) ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry más fuerte, F^- o Cl^- ? Explique brevemente sus elecciones.
- 16.26** (a) ¿Cuál de los siguientes es el ácido de Brønsted-Lowry más fuerte, HNO_3 o HNO_2 ? (b) ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry más fuerte, NH_3 o H_2O ? Explique brevemente sus elecciones.
- 16.27** Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base y prediga si el equilibrio se desplaza hacia la derecha o a la izquierda de la ecuación:
- (a) $\text{O}^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons$
- (b) $\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{HS}^-(ac) \rightleftharpoons$
- (c) $\text{NO}_2^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons$
- 16.28** Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base y prediga si el equilibrio se desplaza a la derecha o a la izquierda de la ecuación:
- (a) $\text{NH}_4^+(ac) + \text{OH}^-(ac) \rightleftharpoons$
- (b) $\text{CH}_3\text{COO}^-(ac) + \text{H}_3\text{O}^+(ac) \rightleftharpoons$
- (c) $\text{HCO}_3^-(ac) + \text{F}^-(ac) \rightleftharpoons$

Autoionización del agua

- 16.29** (a) ¿Qué significa el término *autoionización*? (b) Explique por qué el agua pura es un mal conductor de electricidad. (c) Se le indica que una disolución acuosa es ácida. ¿Qué significa esta afirmación?
- 16.30** (a) Escriba la ecuación química que ilustre la autoionización del agua. (b) Escriba la expresión para la constante del producto iónico del agua, K_w . ¿Por qué $[\text{H}_2\text{O}]$ está ausente de la expresión? (c) Una disolución se describe como básica. ¿Qué significa esta afirmación?
- 16.31** Calcule $[\text{H}^+]$ para cada una de las siguientes disoluciones e indique si la disolución es ácida, básica o neutra: (a) $[\text{OH}^-] = 0.00045 \text{ M}$; (b) $[\text{OH}^-] = 8.8 \times 10^{-9} \text{ M}$; (c) una disolución en la cual $[\text{OH}^-]$ es 100 veces más grande que $[\text{H}^+]$.
- 16.32** Calcule $[\text{OH}^-]$ para cada una de las siguientes disoluciones e indique si es una disolución ácida, básica o neutra: (a) $[\text{H}^+] = 0.0045 \text{ M}$; (b) $[\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-9} \text{ M}$; (c) una disolución en la cual $[\text{H}^+]$ es 10 veces más grande que $[\text{OH}^-]$.
- 16.33** En el punto de congelación del agua (0°C), $K_w = 1.2 \times 10^{-15}$. Calcule $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ para una disolución neutra a esta temperatura.
- 16.34** El óxido de deuterio (D_2O , donde D es el deuterio, el isótopo de hidrógeno-2) tiene una constante de producto iónico, K_w , de 8.9×10^{-16} a 20°C . Calcule $[\text{D}^+]$ y $[\text{OD}^-]$ para D_2O (neutro) a esta temperatura.

La escala de pH

- 16.35** ¿Cuál es el factor por el que cambia $[\text{H}^+]$ para un cambio del pH de (a) 2.00 unidades, (b) 0.50 unidades?
- 16.36** Considere dos disoluciones, una disolución A y una disolución B. $[\text{H}^+]$ en una disolución A es 500 veces más grande que en una disolución B. ¿Cuál es la diferencia en los valores de pH de las dos soluciones?
- 16.37** (a) Si se adiciona NaOH al agua, ¿cómo cambia $[\text{H}^+]$?, ¿cómo cambia el pH? (b) Utilice los valores de pH de la figura 16.5 para estimar el pH de una disolución con $[\text{H}^+] = 0.0006 \text{ M}$. ¿Es una disolución ácida o básica? (c) Si el pH de una disolución es 5.2, primero estime y luego calcule las concentraciones molares de $\text{H}^+(ac)$ y $\text{OH}^-(ac)$ en la disolución.

- 16.38 (a) Si se adiciona HNO_3 al agua, ¿cómo cambia $[\text{OH}^-]$?, ¿cómo cambia el pH? (b) Utilice los valores de pH de la figura 16.5 para estimar el pH de una disolución con $[\text{OH}^-] = 0.014 \text{ M}$. ¿Es una disolución ácida o básica? (c) Si el pH = 6.6, primero estime y luego calcule las concentraciones molares de H^+ (ac) y OH^- (ac) en la disolución.

- 16.39 Complete la tabla siguiente mediante el cálculo de las entradas faltantes e indique si la disolución es ácida o básica.

$[\text{H}^+]$	OH^- (ac)	pH	pOH	¿Ácida o básica?
$7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$				
	$3.6 \times 10^{-10} \text{ M}$			
		8.25		
			5.70	

- 16.40 Complete la siguiente tabla mediante el cálculo de las entradas faltantes. En cada caso indique si la disolución es ácida o básica.

pH	pOH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	¿Ácida o básica?
11.25				
	6.02			
		$4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$		
			$8.5 \times 10^{-3} \text{ M}$	

- 16.41 El pH promedio de la sangre arterial normal es de 7.40. A la temperatura normal del cuerpo (37°C), $K_w = 2.4 \times 10^{-14}$. Calcule $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ y pOH de la sangre a esta temperatura.

- 16.42 El dióxido de carbono se disuelve en la atmósfera en las gotas de lluvia para producir ácido carbónico (H_2CO_3), lo que provoca que el pH de la lluvia limpia y sin contaminación tenga un intervalo de 5.2 a 5.6. ¿Cuáles son los intervalos de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ de las gotas de lluvia?

Ácidos y bases fuertes

- 16.43 (a) ¿Qué es un ácido fuerte? (b) Una disolución está identificada como HCl 0.500 M . ¿Cuál es $[\text{H}^+]$ para la disolución? (c) ¿Cuáles de los siguientes son ácidos fuertes: HF , HCl , HBr , HI ?

- 16.44 (a) ¿Qué es una base fuerte? (b) Una disolución está identificada como $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0.035 M . ¿Cuál es $[\text{OH}^-]$ para la disolución? (c) ¿Es cierta o falsa la siguiente afirmación? Debido a que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no es muy soluble, no puede ser una base fuerte. Explique su respuesta.

- 16.45 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones de ácidos fuertes: (a) HBr $8.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) 1.52 g de HNO_3 en 575 mL de disolución, (c) 5.00 mL de HClO_4 0.250 M diluidos en 50.0 mL , (d) una disolución formada por la mezcla de 10.0 mL de HBr 0.100 M con 20.0 mL de HCl 0.200 M .

- 16.46 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones de ácidos fuertes: (a) HNO_3 0.00135 M , (b) 0.425 g de HClO_4 en 2.00 L de disolución, (c) 5.00 mL de HCl 1.00 M diluidos a 0.500 L , (d) una mezcla formada por la adición de 50.0 mL de HCl 0.020 M a 150 mL de HI 0.010 M .

- 16.47 Calcule la $[\text{OH}^-]$ y el pH para (a) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) 2.250 g de LiOH en 250 mL de disolución, (c) 1.00 mL de NaOH 0.175 M diluido a 2.00 L , (d) una disolución formada por la adición de 5.00 mL de KOH 0.105 M a 15.0 mL de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $9.5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

- 16.48 Calcule la $[\text{OH}^-]$ y el pH para cada una de las siguientes disoluciones de bases fuertes (a) KOH 0.082 M , (b) 1.065 g de KOH en 500.0 mL de disolución, (c) 10.0 mL de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.0105 M diluidos a 500.0 mL , (d) una disolución formada por la mezcla de 10.0 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.015 M con 40.0 mL de NaOH $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

- 16.49 Calcule la concentración de una disolución acuosa de NaOH que tiene un pH de 11.50.

- 16.50 Calcule la concentración de una disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que tiene un pH de 12.05.

Ácidos débiles

- 16.51 Escriba la ecuación química y la expresión de K_a para la ionización de cada uno de los siguientes ácidos en disolución acuosa. Muestre primero la reacción con H^+ (ac) como un producto y luego con el ion hidronio: (a) HBrO_2 , (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

- 16.52 Escriba la ecuación química y la expresión de K_a para la disociación ácida de cada uno de los siguientes ácidos en disolución acuosa. Muestre primero la reacción con H^+ (ac) como un producto y luego con el ion hidronio: (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, (b) HCO_3^- .

- 16.53 El ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) tiene un hidrógeno ácido. Una disolución de ácido láctico 0.10 M tiene un pH de 2.44. Calcule K_a .

- 16.54 El ácido fenilacético ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$) es una de las sustancias que se acumula en la sangre de las personas con fenilcetonuria, un desorden hereditario que puede provocar retraso mental o incluso la muerte. Una disolución de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ 0.085 M tiene un pH de 2.68. Calcule el valor de K_a para este ácido.

- 16.55** Una disolución de ácido cloroacético (ClCH_2COOH) 0.100 M está ionizada al 11.0%. Utilizando esta información, calcule $[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{ClCH}_2\text{COOH}]$ y K_a para el ácido cloroacético.
- 16.56** Una disolución de ácido bromoacético (BrCH_2COOH) 0.100 M está ionizada al 13.2%. Calcule $[\text{H}^+]$, $[\text{BrCH}_2\text{COO}^-]$ y $[\text{BrCH}_2\text{COOH}]$.
- 16.57** Una muestra particular de vinagre tiene un pH de 2.90. Si el ácido acético es el único ácido que contiene el vinagre ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$), calcule la concentración de ácido acético en el vinagre.
- 16.58** ¿Cuántos moles de HF ($K_a = 6.8 \times 10^{-4}$) deben estar presentes en 0.200 L para formar una disolución con un pH de 3.25?
- 16.59** La constante de disociación ácida para el ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) es 6.3×10^{-5} . Calcule las concentraciones de equilibrio de H_3O^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ en la disolución si la concentración inicial de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ es 0.050 M.
- 16.60** La constante de disociación ácida para el ácido hipocloroso (HClO) es 3.0×10^{-8} . Calcule las concentraciones de H_3O^+ , ClO^- y HClO en equilibrio si la concentración inicial de HClO es 0.0090 M.
- 16.61** Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones (los valores de K_a y K_b están dados en el apéndice D): (a) ácido propiónico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) 0.095 M, (b) ion hidrogenocromato (HCrO_4^-) 0.100 M, (c) piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 0.120 M.
- 16.62** Determine el pH de cada una de las siguientes disoluciones (los valores de K_a y K_b están dados en el apéndice D): (a) ácido hipocloroso 0.095 M, (b) fenol 0.0085 M, (c) hidroxilamina 0.095 M.
- 16.63** La sacarina, un sustituto del azúcar, es un ácido débil con $\text{p}K_a = 2.32$ a 25 °C que se ioniza en disolución acuosa de la siguiente manera:
- $$\text{HNC}_7\text{H}_4\text{SO}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{NC}_7\text{H}_4\text{SO}_3^-(\text{ac})$$
- ¿Cuál es el pH de una disolución 0.10 M de esta sustancia?
- 16.64** El componente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico ($\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$), un ácido monoprótico con $K_a = 3.3 \times 10^{-4}$ a 25 °C. ¿Cuál es el pH de una disolución que se obtiene mediante la disolución de dos tabletas de aspirina extra fuerte que contienen 500 mg de ácido acetilsalicílico cada una, en 250 mL de agua?
- 16.65** Calcule el porcentaje de ionización del ácido hidrazoico (HN_3) en disoluciones de cada una de las siguientes concentraciones (K_a aparece en el apéndice D): (a) 0.400 M, (b) 0.100 M, (c) 0.0400 M.
- 16.66** Calcule el porcentaje de ionización del ácido propiónico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) en disolución de cada una de las siguientes concentraciones (K_a aparece en el apéndice D): (a) 0.250 M, (b) 0.0800 M, (c) 0.0200 M.
- [16.67]** Muestre que para un ácido débil, el porcentaje de ionización debe variar de acuerdo con el inverso de la raíz cuadrada de la concentración ácida.
- [16.68]** Para disoluciones de un ácido débil, la gráfica del pH en función del log (logaritmo) de la concentración del ácido inicial debe ser una línea recta. ¿Cuál es la magnitud de la pendiente de dicha línea?
- [16.69]** El ácido cítrico que está presente en las frutas cítricas, es un ácido triprótico (Tabla 16.3). Calcule el pH y la concentración de ion citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) para una disolución de ácido cítrico 0.050 M. Explique cualquier aproximación o suposición que haga en sus cálculos.
- [16.70]** El ácido tartárico se encuentra en muchas frutas, como las uvas y es en parte responsable de la textura seca de ciertos vinos. Calcule el pH y la concentración de ion tartárico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$) para una disolución de ácido tartárico 0.250 M, para las cuales la constante de disociación ácida aparece en la tabla 16.3. Explique cualquier aproximación o suposición que haga en sus cálculos.

Bases débiles

- 16.71** ¿Cuál es la característica estructural esencial de todas las bases de Brønsted-Lowry?
- 16.72** ¿Cuáles son los dos tipos de moléculas o iones que por lo general funcionan como bases débiles?
- 16.73** Escriba la ecuación química y la expresión de K_b para la ionización de cada una de las siguientes bases en disolución acuosa: (a) dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; (b) ion carbonato, CO_3^{2-} ; (c) ion formiato, CHO_2^- .
- 16.74** Escriba la ecuación química y la expresión de K_b para la reacción de cada una de las siguientes bases con agua: (a) propilamina, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$; (b) ion monohidrogenofosfato, HPO_4^{2-} ; (c) ion benzoato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.
- 16.75** Calcule la concentración molar de los iones de OH^- en una disolución de etilamina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $K_b = 6.4 \times 10^{-4}$) 0.075 M. Calcule el pH de la disolución.
- 16.76** Calcule la concentración molar de iones OH^- en una disolución 0.550 M de ion hipobromito (BrO^- ; $K_b = 4.0 \times 10^{-6}$). ¿Cuál es el pH de la disolución?
- 16.77** La efedrina, un estimulante del sistema nervioso central, se utiliza como descongestionante en los aerosoles nasales. Este compuesto es una base orgánica débil:
- $$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$$
- Una disolución de efedrina 0.035 M tiene un pH de 11.33. (a) ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+$ y OH^- ? (b) Calcule el valor de K_b de la efedrina.
- 16.78** La codeína ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$) es una base orgánica débil. Una disolución de codeína 5.0×10^{-3} M tiene un pH de 9.95. Calcule el valor de K_b para esta sustancia. ¿Cuál es el $\text{p}K_b$ para esta base?

Relación entre K_a y K_b ; propiedades ácido-base de las sales

- 16.79** Aunque la constante de disociación ácida del fenol (C_6H_5OH) aparece en el apéndice D, la constante de disociación básica del ion fenolato ($C_6H_5O^-$) no se encuentra. (a) Explique por qué no es necesario que aparezcan tanto la K_a del fenol como la K_b del ion fenolato. (b) Calcule K_b para el ion fenolato. (c) ¿El ion fenolato es una base más débil o más fuerte que el amoníaco?
- 16.80** Podemos calcular K_b para el ion carbonato si conocemos los valores de K_a del ácido carbónico (H_2CO_3). (a) ¿Se pueden utilizar K_{a1} y K_{a2} del ácido carbónico para calcular K_b para el ion carbonato? Explique su respuesta. (b) Calcule K_b para el ion carbonato. (c) ¿El ion carbonato es una base más débil o más fuerte que el amoníaco?
- 16.81** (a) Dado que K_a para el ácido acético es de 1.8×10^{-5} y que para el ácido hipocloroso es de 3.0×10^{-8} , ¿cuál es el ácido más fuerte? (b) ¿Cuál es la base más fuerte, el ion acetato o el ion hipoclorito? (c) Calcule los valores de K_b para CH_3COO^- y ClO^- .
- 16.82** (a) Dado que K_b para el amoníaco es de 1.8×10^{-5} y que para la hidroxilamina es de 1.1×10^{-8} , ¿cuál es la base más fuerte? (b) ¿Cuál es el ácido más fuerte, el ion amoníaco o el ion hidroxilamonio? (c) Calcule los valores K_a para NH_4^+ y H_3NOH^+ .
- 16.83** Mediante el uso de los datos del apéndice D, calcule $[OH^-]$ y pH para cada una de las siguientes disoluciones: (a) $NaCN$ 0.10 M, (b) Na_2CO_3 0.080 M, (c) una mezcla de $NaNO_2$ 0.10 M y $Ca(NO_2)_2$ 0.20 M.
- 16.84** Mediante los datos del apéndice D, calcule $[OH^-]$ y pH para cada una de las siguientes soluciones: (a) NaF 0.105 M, (b) Na_2S 0.035 M, (c) una mezcla de CH_3COONa 0.045 M y $(CH_3COO)_2Ba$ 0.055 M.
- 16.85** Prediga cuál de las disoluciones acuosas de los siguientes compuestos es ácida, básica o neutra: (a) NH_4Br , (b) $FeCl_3$, (c) Na_2CO_3 , (d) $KClO_4$, (e) $NaHC_2O_4$.
- 16.86** Prediga cuál de las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias es ácida, básica o neutra: (a) $CrBr_3$, (b) LiI , (c) K_3PO_4 , (d) $[CH_3NH_3]Cl$, (e) $KHSO_4$.
- 16.87** Una sal desconocida puede ser NaF , $NaCl$ o $NaOCl$. Al disolver 0.050 mol de la sal en agua para formar 0.500 L de la disolución, el pH de la disolución es de 8.08. ¿Cuál es la identidad de la sal?
- 16.88** Una sal desconocida puede ser KBr , NH_4Cl , KCN o K_2CO_3 . Si una disolución 0.100 M de la sal es neutra, ¿cuál es la identidad de la sal?
- 16.89** El ácido sórbico (C_6H_7COOH) es un ácido débil monoprótico con $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$. Su sal (sorbato de potasio) se agrega al queso para inhibir la formación de moho. ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 11.25 g de sorbato de potasio en 1.75 L de disolución?
- 16.90** El fosfato trisódico (Na_3PO_4) está disponible en ferreterías como FTS y se utiliza como agente limpiador. La etiqueta en una caja de FTS advierte que la sustancia es muy básica (cáustica o alcalina). ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 35.0 g de FTS en un litro de disolución?

Carácter ácido-base y estructura química

- 16.91** ¿De qué manera la fuerza del ácido de un oxiácido depende de (a) la electronegatividad del átomo central; (b) el número de átomos de oxígeno no protonados en la molécula?
- 16.92** (a) ¿De qué manera varía la fuerza de un ácido con la polaridad y la fuerza del enlace $H-X$? (b) ¿Cómo varía la acidez de un ácido binario de un elemento como una función de la electronegatividad del elemento?, ¿cómo se relaciona esto con la posición del elemento en la tabla periódica?
- 16.93** Explique las siguientes observaciones: (a) el HNO_3 es un ácido más fuerte que el HNO_2 ; (b) el H_2S es un ácido más fuerte que el H_2O ; (c) el H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el HSO_4^- ; (d) el H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el H_2SeO_4 ; (e) el CCl_3COOH es un ácido más fuerte que el CH_3COOH .
- 16.94** Explique las siguientes observaciones: (a) el HCl es un ácido más fuerte que el H_2S ; (b) el H_3PO_4 es un ácido más fuerte que H_3AsO_4 ; (c) el $HBrO_3$ es un ácido más fuerte que el $HBrO_2$; (d) el $H_2C_2O_4$ es un ácido más fuerte que el $HC_2O_4^-$; (e) el ácido benzoico (C_6H_5COOH) es un ácido más fuerte que el fenol (C_6H_5OH).
- 16.95** De acuerdo con sus composiciones y estructuras y en las relaciones ácido-base conjugadas, seleccione la base más fuerte de cada uno de los pares siguientes: (a) BrO^- o ClO^- , (b) BrO^- o BrO_2^- , (c) HPO_4^{2-} o $H_2PO_4^-$.
- 16.96** Según sus composiciones y estructuras y las relaciones ácido-base conjugadas, seleccione la base más fuerte de cada uno de los pares siguientes: (a) NO_3^- o NO_2^- , (b) PO_4^{3-} o AsO_4^{3-} , (c) HCO_3^- o CO_3^{2-} .
- 16.97** Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. Corrija cada afirmación falsa y hágala verdadera. (a) Por lo general, la acidez de los ácidos binarios aumenta de izquierda a derecha en un periodo dado de la tabla periódica. (b) En una serie de ácidos que tienen el mismo átomo central, la fuerza del ácido aumenta con el número de átomos de hidrógeno enlazados al átomo central. (c) El ácido telurhídrico (H_2Te) es un ácido más fuerte que el H_2S debido a que el Te es más electronegativo que el S.

- 16.98 Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. Corrija cada afirmación falsa y hágala verdadera. (a) La fuerza del ácido en una serie de moléculas $H-X$ aumenta con el incremento del tamaño de X . (b) Para los ácidos con la misma estructura general pero

con electronegatividades diferentes de su átomo central, la fuerza del ácido disminuye al incrementarse la electronegatividad de su átomo central. (c) El ácido más fuerte conocido es el HF debido a que el flúor es el elemento más electronegativo.

Ácidos y bases de Lewis

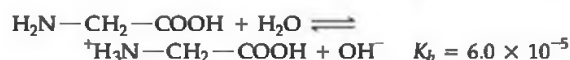
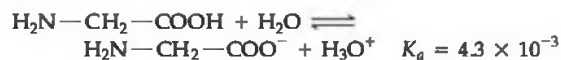
- 16.99 ¿Si una sustancia es una base de Arrhenius, necesariamente es una base de Brønsted-Lowry? ¿Necesariamente es una base de Lewis? Explique su respuesta.
- 16.100 ¿Si una sustancia es un ácido de Lewis, necesariamente será un ácido de Brønsted-Lowry? ¿Necesariamente es un ácido de Arrhenius? Explique su respuesta.
- 16.101 Identifique el ácido y la base de Lewis entre los reactantes de cada una de las siguientes reacciones:
- (a) $Fe(ClO_4)_3(s) + 6 H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_6^{3+}(ac) + 3 ClO_4^-(ac)$
- (b) $CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$
- (c) $(CH_3)_3N(g) + BF_3(g) \rightleftharpoons (CH_3)_3NBF_3(s)$
- (d) $HIO(lq) + NH_2^-(lq) \rightleftharpoons NH_3(lq) + IO^-(lq)$
(*lq* denota al amoníaco líquido como disolvente)
- 16.102 Identifique el ácido y la base de Lewis entre los reactantes de cada una de las siguientes reacciones:
- (a) $HNO_2(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons NO_2^-(ac) + H_2O(l)$
- (b) $FeBr_3(s) + Br^-(ac) \rightleftharpoons FeBr_4^-(ac)$
- (c) $Zn^{2+}(ac) + 4 NH_3(ac) \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}(ac)$
- (d) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac)$
- 16.103 Prediga qué miembro de cada par produce la disolución acuosa más ácida: (a) K^+ o Cu^{2+} , (b) Fe^{2+} o Fe^{3+} , (c) Al^{3+} o Ga^{3+} . Explique su respuesta.
- 16.104 ¿Qué miembro de cada par produce la disolución acuosa más ácida: (a) $ZnBr_2$ o $CdCl_2$, (b) $CuCl$ o $Cu(NO_3)_2$, (c) $Ca(NO_3)_2$ o $NiBr_2$? Explique su respuesta.

EJERCICIOS ADICIONALES

- 16.105 Con sus propias palabras, defina o explique (a) K_w , (b) K_a , (c) pOH , (d) pK_b .
- 16.106 Indique si cada una de las afirmaciones siguientes es correcta o incorrecta. En aquellos casos en los que sea incorrecta, explique por qué.
- (a) Todo ácido de Brønsted-Lowry es también ácido de Lewis.
- (b) Todo ácido de Lewis es también ácido de Brønsted-Lowry.
- (c) Los ácidos conjugados de las bases débiles producen disoluciones más ácidas que los ácidos conjugados de las bases fuertes.
- (d) El ion K^+ es ácido en agua debido a que provoca la hidratación de las moléculas de agua para hacerlas más ácidas.
- (e) El porcentaje de ionización de un ácido débil en agua aumenta al disminuir la concentración del ácido.
- 16.107 Prediga si el equilibrio se encuentra desplazado hacia la derecha o hacia la izquierda de las reacciones siguientes:
- (a) $NH_4^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$ (El ion amoníaco es un ácido más fuerte que el ion hidrógeno fosfato).
- (b) $CH_3COOH(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HCN(ac)$ (El ion cianuro es una base más fuerte que el ion acetato).
- 16.108 El olor del pescado se debe primordialmente a las aminas, en especial a la metilamina (CH_3NH_2). Con frecuencia el pescado se sirve con una rebanada de limón, la cual contiene ácido cítrico. La amina y el ácido reaccionan para formar un producto sin olor, lo cual hace al pescado no tan fresco más apetitoso. Mediante el uso de los datos del apéndice D, calcule la constante de equilibrio para la reacción del ácido cítrico con metilamina, si sólo el primer protón del ácido cítrico (K_{a1}) es importante en la reacción de neutralización.
- 16.109 La hemoglobina desempeña una función importante en una serie de equilibrios que involucran la protonación/desprotonación y la oxigenación/desoxigenación. La reacción general tiene la siguiente forma aproximada:
- $$HbH^+(ac) + O_2(ac) \rightleftharpoons HbO_2(ac) + H^+(ac)$$
- en donde Hb significa hemoglobina y HbO_2 significa oxihemoglobina. (a) La concentración del O_2 es más alta en los pulmones y más baja en los tejidos. ¿Qué efecto tiene una $[O_2]$ grande en la posición de este equilibrio? (b) El pH normal de la sangre es de 7.4. ¿La sangre es ácida, básica o neutra? (c) Si el pH de la sangre disminuye por la presencia de grandes cantidades de productos ácidos del metabolismo, se da como resultado una condición conocida como acidosis. ¿Qué efecto tiene la disminución del pH sobre la capacidad de la hemoglobina para transportar O_2 ?
- [16.110] Calcule el pH de una disolución hecha mediante la adición de 2.50 g de óxido de litio (Li_2O) en suficiente agua para preparar 1.500 L de disolución.
- 16.111 ¿Cuál de las disoluciones siguientes tiene el pH más alto? (a) una disolución 0.1 M de un ácido fuerte o una disolución 0.1 M de un ácido débil, (b) una disolución 0.1 M de un ácido con $K_a = 2 \times 10^{-3}$ o una con $K_a = 8 \times 10^{-6}$, (c) una disolución 0.1 M de una base con $pK_b = 4.5$ o una con $pK_b = 6.5$.

- [16.112] ¿Cuál es el pH de una disolución que es $2.5 \times 10^{-9} M$ en NaOH?, ¿tiene sentido su respuesta?
- 16.113** El ácido caproico ($C_5H_{11}COOH$) se encuentra en pequeñas cantidades en los aceites de los cocos y de las palmeras y se utiliza para fabricar saborizantes artificiales. Una disolución saturada del ácido contiene 11 g/L y tiene un pH de 2.94. Calcule K_a para el ácido.
- [16.114] Un ácido hipotético H_2X es tanto un ácido fuerte como un ácido diprótico. (a) Calcule el pH de una disolución de H_2X 0.050 M, asumiendo que sólo se ioniza un protón por molécula de ácido. (b) Calcule el pH de la disolución del inciso (a), asumiendo ahora que ambos protones de cada molécula de ácido se ionizan por completo. (c) Se observa en un experimento que el pH de una disolución de H_2X 0.50 M es 1.27. Comente respecto a las fuerzas ácidas relativas de H_2X y HX^- . (d) ¿Será la disolución de la sal de $NaHX$ ácida, básica o neutra? Explique su respuesta.
- 16.115** El ácido butírico es responsable del desagradable olor de la mantequilla rancia. El pK_a del ácido butírico es 4.84 (a) Calcule el pK_b para el ion butirato. (b) Calcule el pH de una disolución de ácido butírico 0.050 M. (c) Calcule el pH de una disolución de butirato de sodio 0.050 M.
- 16.116** Clasifique las siguientes disoluciones 0.10 M en orden de acidez creciente (pH decreciente): (i) NH_4NO_3 , (ii) $NaNO_3$, (iii) CH_3COONH_4 , (iv) NaF, (v) CH_3COONa .
- [16.117] ¿Cuáles son las concentraciones de H^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} en una disolución de H_3PO_4 0.0250 M?
- [16.118] Muchas moléculas orgánicas moderadamente grandes que contienen átomos básicos de nitrógeno no son muy solubles en agua como las moléculas neutras, pero con frecuencia son más solubles que sus sales ácidas. Asumiendo que el pH en el estómago es de 2.5, indique si cada uno de los siguientes compuestos pudiera estar presente en el estómago como una base neutra o en forma protonada; nicotina, $K_b = 7 \times 10^{-7}$; cafeína, $K_b = 4 \times 10^{-14}$; estricnina, $K_b = 1 \times 10^{-6}$; quinina, $K_b = 1.1 \times 10^{-6}$.

- [16.119] El aminoácido glicina (H_2N-CH_2-COOH) puede participar en el siguiente equilibrio con agua:



(a) Utilice los valores de K_a y K_b para estimar la constante de equilibrio para la transferencia intramolecular del protón para formar un ion dipolar (zwitterion):



¿Qué suposiciones tiene que hacer? (b) ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de glicina 0.050 M? (c) ¿Cuál sería la forma predominante de la glicina en una disolución con pH 13?, ¿y con pH 1?

- 16.120** La fórmula estructural del ácido acético aparece en la tabla 16.2. Si reemplaza los átomos de hidrógeno en el carbono con átomos de cloro provoca un incremento de la acidez de la siguiente manera:

Ácido	Fórmula	K_a (25 °C)
Acético	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
Cloroacético	$CH_2ClCOOH$	1.4×10^{-3}
Dicloroacético	$CHCl_2COOH$	3.3×10^{-2}
Tricloroacético	CCl_3COOH	2×10^{-1}

Mediante el uso de las estructuras de Lewis como base de su análisis, explique la tendencia que se observa en la acidez de la serie. Calcule el pH de una disolución de cada ácido 0.010 M.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

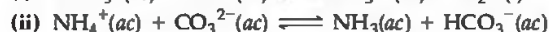
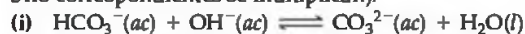
- 16.121** Calcule el número de iones $H^+(ac)$ en 1.0 mL de agua pura a 25 °C.
- 16.122** ¿Cuántos mililitros de disolución de ácido clorhídrico concentrado (36.0% de HCl en masa, densidad = 1.18 g/mL) se necesitan para producir 10.0 L de una disolución que tiene un pH de 2.05?
- 16.123** El volumen de un estómago de adulto se encuentra en un intervalo de entre 50 mL vacío y 1 L cuando está lleno. Si el volumen del estómago es de 400 mL y su contenido tiene un pH de 2, ¿cuántas moles de H^+ contiene el estómago? Asumiendo que todos los H^+ provienen del HCl, ¿cuántos gramos de hidrógeno carbonato de sodio neutralizan por completo la acidez del estómago?
- 16.124** Los niveles de CO_2 en la atmósfera se han elevado casi 20% en los últimos 40 años, de 315 a 380 ppm. (a) Dado que el pH promedio actual de la lluvia limpia sin contaminación es de 5.4, determine el pH de la lluvia limpia de hace 40 años. Asuma que el ácido carbónico (H_2CO_3) formado por la reacción de CO_2 y agua es el único factor que influye sobre el pH.
- $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$
- (b) ¿Qué volumen de CO_2 a 25 °C y 1.0 atm se disuelve en un recipiente de 20 L de agua de lluvia actual?
- [16.125] En muchas reacciones la adición de $AlCl_3$ produce el mismo efecto que la adición de H^+ . (a) Represente una estructura de Lewis para el $AlCl_3$ en la cual los átomos no contengan cargas formales y determine su estructura mediante el uso del método RPECV. (b) ¿Qué característica es notable respecto a la estructura del inciso (a) que nos ayuda a comprender el carácter ácido de $AlCl_3$? (c) Prediga el resultado de la reacción entre $AlCl_3$ y NH_3 en un disolvente que no participa como un reactante. (d) ¿Qué teoría ácido-base es más adecuada para explicar las similitudes entre $AlCl_3$ y H^+ ?
- [16.126] ¿Cuál es el punto de ebullición de una disolución de $NaHSO_4$ 0.10 M si la disolución tiene una densidad de 1.002 g/mL?
- [16.127] La cocaína es una base orgánica débil cuya fórmula molecular es $C_{17}H_{21}NO_4$. Se determinó que una disolución acuosa de cocaína tiene un pH de 8.53 y una presión osmótica de 52.7 torr a 15 °C. Calcule el K_b de la cocaína.

- [16.128] El ion yodato se reduce por un sulfito de acuerdo con la siguiente reacción:



La velocidad de esta reacción se encontró que es de primer orden en IO_3^- , de primer orden en SO_3^{2-} y de primer orden en H^+ . (a) Escriba la ley de velocidad para la reacción. (b) ¿Por qué factor cambiará la velocidad de reacción si el pH disminuye de 5.00 a 3.50? ¿Es más rápida o más lenta la reacción al pH menor? (c) Mediante el uso de los conceptos explicados en la sección 14.6, explique cómo la reacción puede ser dependiente del pH aun cuando H^+ no aparece en la reacción general.

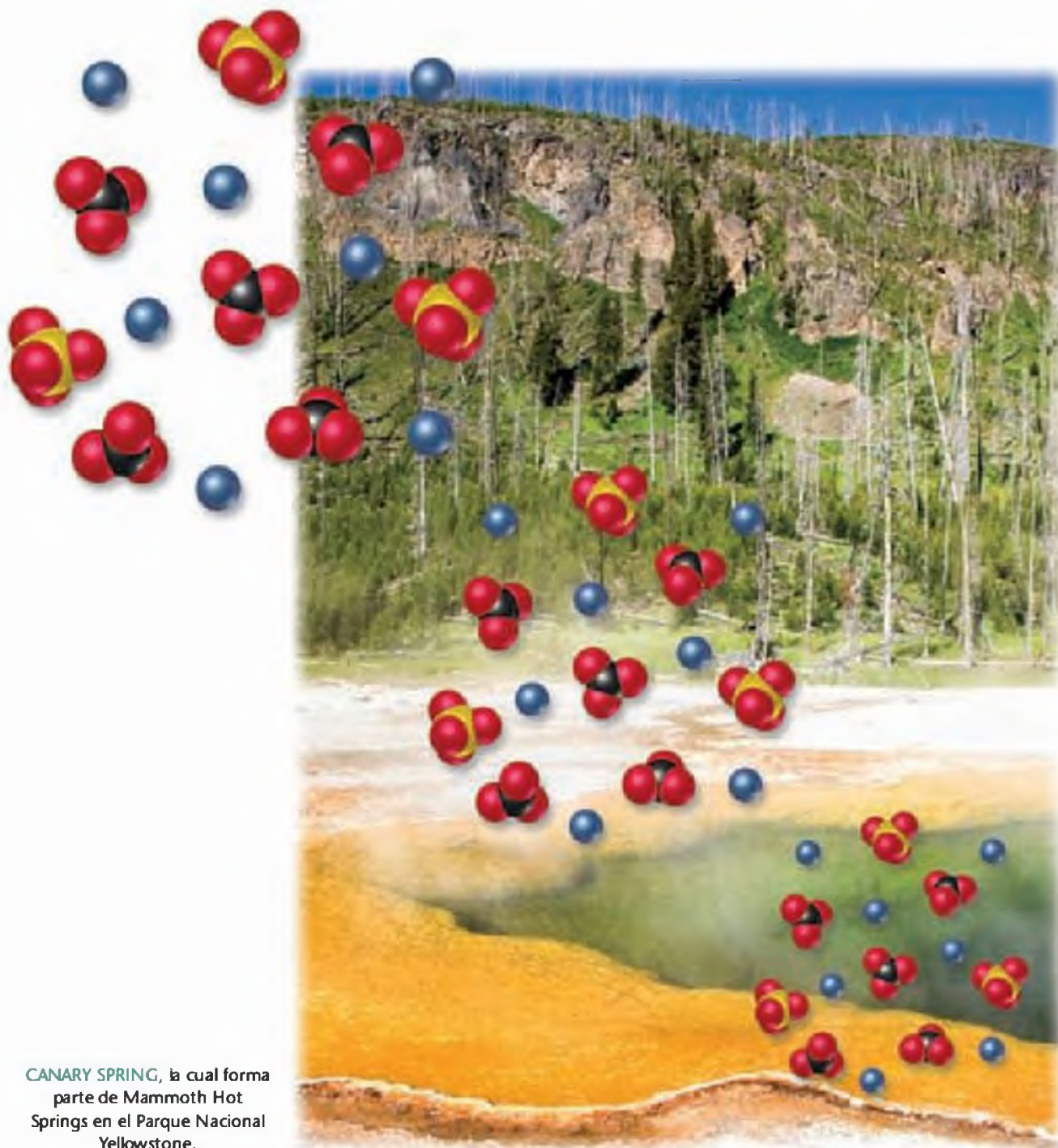
- [16.129] (a) Mediante el uso de las constantes de disociación del apéndice D, determine el valor de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones (recuerde que cuando se suman las reacciones, las constantes de equilibrio correspondientes se multiplican).



(b) Por lo general utilizamos flechas sencillas para las reacciones cuando la reacción directa es apreciable (K es mucho mayor que 1) o cuando los productos se liberan del sistema,

de modo que nunca se establece el equilibrio. Si seguimos esta convención, ¿cuál de estos equilibrios se podrían escribir con una flecha sencilla?

- [16.130] El ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, recibe su nombre debido a su presencia en la leche cortada como un producto de la acción bacterial. Es también responsable de la dolencia muscular después de ejercicios vigorosos. (a) El pK_a del ácido láctico es 3.85. Compare este con el valor del ácido propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $pK_a = 4.89$) y explique la diferencia. (b) Calcule la concentración del ion lactato en una disolución de ácido láctico 0.050 M. (c) Cuando se mezcla una disolución de lactato de sodio, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$, con una disolución acuosa de cobre(II), es posible obtener una sal sólida de lactato de cobre(II) como un hidrato azul-verde, $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El análisis elemental del sólido indica que el sólido está formado por 22.9% de Cu y 26.0% de C en masa. ¿Cuál es el valor para x en la fórmula del hidrato? (d) La constante de disociación ácida para el ion $\text{Cu}^{2+}(ac)$ es 1.0×10^{-8} . De acuerdo con este valor y con la constante de disociación ácida del ácido láctico, prediga si la disolución del lactato de cobre(II) será ácida, básica o neutra. Explique su respuesta.

ASPECTOS ADICIONALES
DEL EQUILIBRIO ACUOSO

A CONTINUACIÓN...

17.1 El efecto del ion común

Consideraremos primero un ejemplo específico del principio de Le Châtelier conocido como el *efecto del ion común*.

17.2 Disoluciones amortiguadoras

Después consideraremos la composición de las *disoluciones amortiguadoras* o reguladoras, y aprenderemos cómo resisten el cambio del pH después de la adición de pequeñas cantidades de un ácido fuerte o de una base fuerte.

17.3 Titulaciones ácido-base

Analizaremos con detalle la titulación ácido-base y estudiaremos cómo determinar el pH en cualquier punto de la titulación ácido base.

17.4 Equilibrios de solubilidad

Luego aprenderemos cómo utilizar las constantes de equilibrio conocidas como *constantes del producto de solubilidad* para determinar hasta qué punto una sal ligeramente soluble se disolverá en agua.

17.5 Factores que influyen en la solubilidad

Investigaremos algunos de los factores que influyen en la solubilidad, incluyendo el efecto del ion común y el efecto de los ácidos.

17.6 Precipitación y separación de iones

Como continuación de la explicación de los equilibrios de solubilidad, aprenderemos cómo precipitar iones de forma selectiva.

17.7 Análisis cualitativo de elementos metálicos

Concluiremos el capítulo con una explicación de cómo se aplican los principios de solubilidad y los equilibrios de formación de complejos para identificar cualitativamente los iones en una disolución.

EL AGUA ES EL DISOLVENTE MÁS COMÚN Y MÁS IMPORTANTE DEL PLANETA.

En cierto sentido, es el disolvente que permite la vida. Es difícil imaginar cómo podría existir la materia viva en toda su complejidad con cualquier líquido que no fuera el agua como disolvente. El agua ocupa un lugar importante debido a su

abundancia y a su excepcional capacidad de disolver una gran variedad de sustancias. Por ejemplo, la fotografía que inicia este capítulo muestra una fuente de aguas termales; esta agua contiene una concentración elevada de iones (en especial Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , CO_3^{2-} y SO_4^{2-}). Los iones se disuelven conforme el agua caliente, en un principio subterránea, pasa a través de varias rocas en su camino hacia la superficie y disuelve los minerales presentes en las rocas. Cuando la disolución llega a la superficie y se enfría, los minerales se depositan y crean acumulaciones.

Las distintas disoluciones acuosas que encontramos en la naturaleza por lo general contienen muchos solutos. Por ejemplo, las disoluciones acuosas de las aguas termales y los océanos, así como las que se encuentran en los fluidos biológicos, contienen una variedad de iones y moléculas disueltos. Como consecuencia, muchos equilibrios ocurren simultáneamente en estas disoluciones.

En este capítulo avanzaremos hacia la comprensión de tales disoluciones complejas, primero analizando con más detalle las aplicaciones de los equilibrios ácido-base. La idea es considerar no sólo las disoluciones en las que hay un solo soluto, sino aquellas que contienen una mezcla de solutos. Después ampliaremos nuestra explicación para incluir dos tipos adicionales de equilibrios acuosos: aquellos que involucran sales ligeramente solubles y aquellos que involucran la formación de complejos metálicos en disolución. En general, las explicaciones y los cálculos de este capítulo son una extensión de los que vimos en los capítulos 15 y 16.

17.1 EL EFECTO DEL ION COMÚN

En el capítulo 16 analizamos las concentraciones de equilibrio de iones en disoluciones que contienen un ácido débil o una base débil. Ahora consideraremos disoluciones que contienen un ácido débil, como el ácido acético (CH_3COOH), y una sal soluble de ese ácido, como el acetato de sodio (CH_3COONa). Observe que estas disoluciones contienen dos sustancias que comparten un *ion común* CH_3COO^- . Podemos ver estas disoluciones desde la perspectiva del principio de Le Châtelier.  (Sección 15.7) El acetato de sodio es un compuesto iónico soluble y por lo tanto es un electrolito fuerte.  (Sección 4.1) Como consecuencia, se disocia por completo en disolución acuosa para formar iones Na^+ y CH_3COO^- :



En contraste, el CH_3COOH es un electrolito débil que se ioniza de la siguiente forma:



El CH_3COO^- del CH_3COONa ocasiona que este equilibrio se desplace hacia la izquierda, y por consiguiente la concentración de equilibrio del $\text{H}^+(ac)$ disminuye.



La adición de CH_3COO^- desplaza el equilibrio y reduce $[\text{H}^+]$

En otras palabras, la presencia del ion acetato agregado ocasiona que el ácido acético se ionice menos de lo que normalmente lo haría.

Siempre que un electrolito débil y un electrolito fuerte contengan un ion común, el electrolito débil se ioniza menos de lo que lo haría si estuviera solo en la disolución. A esta observación le llamamos el **efecto del ion común**. Los Ejercicios resueltos 17.1 y 17.2 ilustran cómo calcular las concentraciones de equilibrio cuando una disolución contiene una mezcla de un electrolito débil y un electrolito fuerte que tienen un ion común. Los procedimientos son parecidos a los que aplicamos para los ácidos débiles y las bases débiles en el capítulo 16.

EJERCICIO RESUELTO 17.1 Cálculo del pH cuando está involucrado un ion común

¿Cuál es el pH de una disolución que se preparó añadiendo 0.30 mol de ácido acético y 0.30 mol de acetato de sodio a suficiente agua para hacer 1.0 L de disolución.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el pH de una disolución formada por un electrolito débil (CH_3COOH) y un electrolito fuerte (CH_3COONa) que comparten un ion común, CH_3COO^- .

Estrategia: En cualquier problema en el que tengamos que determinar el pH de una disolución que contiene una mezcla de solutos, resulta útil proceder mediante una serie de etapas lógicas:

1. Considerar cuáles solutos son electrolitos fuertes y cuáles son electrolitos débiles, e identificar las especies principales de la disolución.
2. Identificar el equilibrio importante que sea la fuente de H^+ y por lo tanto determine el pH.
3. Tabular las concentraciones de los iones involucrados en el equilibrio.
4. Utilizar la expresión de la constante de equilibrio para calcular $[\text{H}^+]$ y luego el pH.

Resolución: Primero, como el CH_3COOH es un electrolito débil y el CH_3COONa es un electrolito fuerte, las especies principales en la disolución son CH_3COOH (un ácido débil), Na^+ (el cual no es ácido ni básico y por lo tanto es un espectador en la química ácido-base), y CH_3COO^- (el cual es la base conjugada del CH_3COOH).

Segundo, la $[\text{H}^+]$ y, por lo tanto, el pH están controlados por el equilibrio de la disociación del CH_3COOH :



(Hemos escrito el equilibrio utilizando $\text{H}^+(ac)$ en lugar de $\text{H}_3\text{O}^+(ac)$, aunque ambas representaciones del ion hidrógeno hidratado son igualmente válidas).

Tercero, tabulamos las concentraciones iniciales y de equilibrio como hicimos cuando resolvimos otros problemas de equilibrio en los capítulos 15 y 16.

	$\text{CH}_3\text{COOH}(ac)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(ac)$	+	$\text{CH}_3\text{COO}^-(ac)$
Inicial	0.30 M		0		0.30 M
Cambio	-x M		+x M		+x M
Equilibrio	(0.30 - x) M		x M		(0.30 + x) M

La concentración de equilibrio del CH_3COO^- (el ion común) es la concentración inicial que se debe al CH_3COONa (0.30 M) más el cambio en la concentración (x) que se debe a la ionización del CH_3COOH .

Ahora podemos utilizar la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

(La constante de disociación del CH_3COOH a 25 °C proviene del apéndice D; la adición de CH_3COONa no modifica el valor de esta constante).

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio de nuestra tabla en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30 + x)}{0.30 - x}$$

Como K_a es pequeña, asumimos que x es pequeña comparada con las concentraciones originales de CH_3COOH y CH_3COO^- (0.30 M cada una). Entonces, podemos ignorar la x muy pequeña con respecto a 0.30 M, y obtenemos

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30)}{0.30}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

El valor resultante de x es, de hecho, pequeño con respecto a 0.30, lo que justifica la aproximación que hicimos para simplificar el problema.

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Por último, calculamos el pH a partir de la concentración de equilibrio de $\text{H}^+(ac)$:

Comentario: En la sección 16.6 calculamos que una disolución de CH_3COOH 0.30 M tiene un pH de 2.64, lo que corresponde a $[\text{H}^+] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$. Entonces, la adición de CH_3COONa ha disminuido sustancialmente la $[\text{H}^+]$, como esperaríamos del principio de Le Châtelier.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH de una disolución que contiene ácido nitroso 0.085 M (HNO_2 ; $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$) y nitrito de potasio (KNO_2) 0.10 M.
Respuesta: 3.42.

EJERCICIO RESUELTO 17.2 | Cálculo de concentraciones de iones cuando está involucrado un ion común

Calcule la concentración del ion fluoruro y el pH de una disolución que es 0.20 M en HF y 0.10 M en HCl.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la concentración de F^- y el pH de una disolución que contiene el ácido débil HF y el ácido fuerte HCl. En este caso el ion común es H^+ .

Estrategia: De nuevo podemos utilizar las cuatro etapas descritas en el Ejercicio resuelto 17.1.

Resolución: Como el HF es un ácido débil y el HCl es un ácido fuerte, las especies principales de la disolución son HF, H^+ y Cl^- . El Cl^- , el cual es la base conjugada de un ácido fuerte, es tan solo un ion espectador en cualquier química ácido-base. El problema pide $[F^-]$, la cual se forma por la ionización de HF. Entonces, el equilibrio importante es

El ion común en este problema es el ion hidrógeno (o hidronio). Ahora podemos tabular las concentraciones iniciales y de equilibrio de cada una de las especies involucradas en este equilibrio:

La constante de equilibrio para la ionización del HF (apéndice D) es 6.8×10^{-4} . Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio, tenemos

Si suponemos que x es pequeño con respecto a 0.10 o 0.20 M, esta expresión se simplifica a

Esta concentración de F^- es considerablemente más pequeña de lo que sería en una disolución 0.20 M de HF sin la adición de HCl. El ion común, H^+ , suprime la ionización del HF. La concentración del $H^+(ac)$ es

Así,

Comentario: Observe que para propósitos prácticos, la $[H^+]$ se debe por completo al HCl; en comparación, el HF hace una contribución despreciable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración del ion formato y el pH de una disolución de ácido fórmico 0.50 M ($HCOOH$; $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) y de HNO_3 0.10 M.

Respuesta: $[HCOO^-] = 9.0 \times 10^{-5}$; pH = 1.00.



	HF(ac)	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$F^-(ac)$
Inicial	0.20 M		0.10 M		0
Cambio	-x M		+x M		+x M
Equilibrio	(0.20 - x) M		(0.10 + x) M		x M

$$K_a = 6.8 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(0.10 + x)(x)}{0.20 - x}$$

$$\frac{(0.10)(x)}{0.20} = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{0.20}{0.10} (6.8 \times 10^{-4}) = 1.4 \times 10^{-3} M = [F^-]$$

$$[H^+] = (0.10 + x) M \approx 0.10 M$$

$$pH = 1.00$$

Los Ejercicios resueltos 17.1 y 17.2 involucran ácidos débiles. La ionización de una base débil también disminuye por la adición de un ion común. Por ejemplo, la adición de NH_4^+ (que proviene del electrolito fuerte NH_4Cl) ocasiona que el equilibrio de la disociación básica del NH_3 se desplace hacia la izquierda, lo que provoca que disminuya la concentración de equilibrio del OH^- y que el pH baje:



La adición de NH_4^+ desplaza el equilibrio y reduce $[OH^-]$

PIÉNSELO UN POCO

Una mezcla de 0.10 mol de NH_4Cl y 0.12 mol de NH_3 se agregan a suficiente agua para preparar 1.0 L de disolución. (a) ¿Cuáles son las concentraciones iniciales de las especies principales en la disolución? (b) ¿Cuál de los iones de esta disolución es un ion espectador en cualquier reacción química ácido-base que ocurre en la disolución? (c) ¿Cuál reacción de equilibrio determina la $[\text{OH}^-]$ y por lo tanto el pH de la disolución?

17.2 DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Las disoluciones como las que explicamos en la sección 17.1, las cuales contienen un par conjugado ácido-base débil, pueden resistir cambios drásticos en el pH después de la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. Estas disoluciones se conocen como **disoluciones amortiguadoras** (o **reguladoras**). Por ejemplo, la sangre de los seres humanos es una mezcla acuosa compleja con un pH amortiguado de aproximadamente 7.4 (vea el recuadro de “La química y la vida”, casi al final de esta sección). Gran parte del comportamiento químico del agua de mar se determina por su pH, amortiguado aproximadamente entre 8.1 y 8.3 cerca de la superficie. Las disoluciones amortiguadoras tienen muchas aplicaciones importantes en el laboratorio y en medicina (Figura 17.1 ▶).

Composición y acción de las disoluciones amortiguadoras

Una disolución amortiguadora resiste los cambios de pH debido a que contiene tanto un ácido para neutralizar iones OH^- como una base para neutralizar iones H^+ . Sin embargo, el ácido y la base que forman la disolución amortiguadora no deben consumirse entre sí a medida que se lleva a cabo la reacción de neutralización. Estos requerimientos se cumplen por medio de un par conjugado ácido-base débil, como el $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COO}^-$ o $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$. Así, las disoluciones amortiguadoras se preparan con frecuencia mezclando un ácido débil o una base débil con una sal de dicho ácido o base. Por ejemplo, la disolución amortiguadora $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COO}^-$ puede prepararse añadiendo CH_3COONa a una disolución de CH_3COOH . La disolución amortiguadora $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ puede prepararse añadiendo NH_4Cl a una disolución de NH_3 . Si elegimos correctamente los componentes y ajustamos sus concentraciones relativas, podemos preparar una disolución amortiguadora prácticamente a cualquier pH.

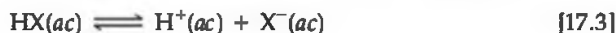


▲ **Figura 17.1** Disoluciones amortiguadoras. Se pueden adquirir disoluciones amortiguadoras preparadas, así como las sustancias componentes para formar disoluciones amortiguadoras con un pH predeterminado.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes pares conjugados ácido-base *no* funcionarán como disoluciones amortiguadoras: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$; HCO_3^- y CO_3^{2-} ; HNO_3 y NO_3^- ? Explique su respuesta.

Para comprender mejor cómo funciona una disolución amortiguadora, considere una compuesta por un ácido débil (HX) y una de sus sales (MX, donde M^+ podría ser Na^+ , K^+ u otro catión). Este equilibrio de disociación ácida para esta disolución amortiguadora involucra tanto al ácido como a su base conjugada:



La expresión de la constante de disociación ácida correspondiente es

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad [17.4]$$

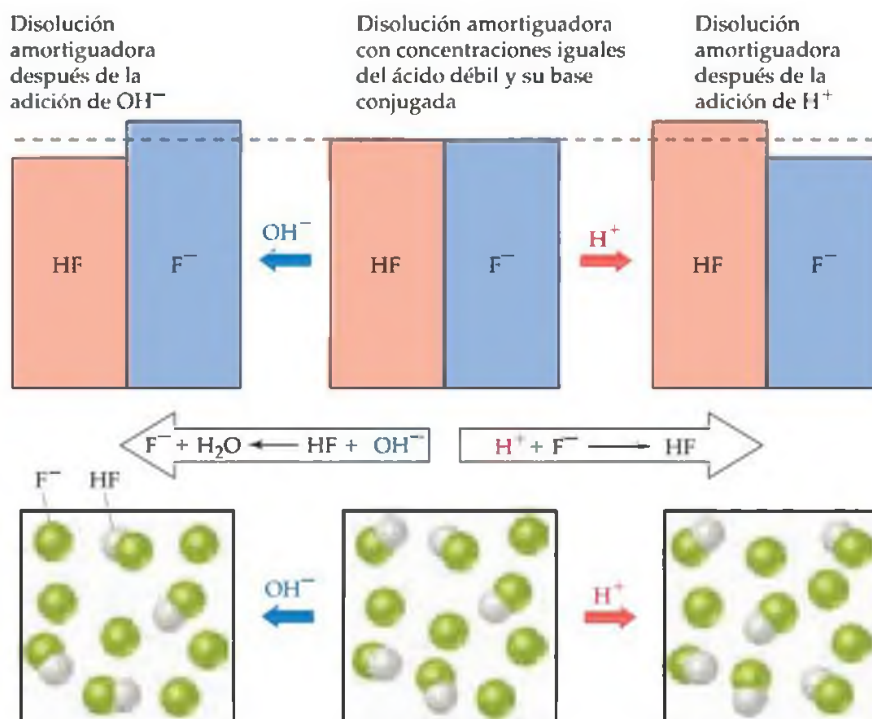
Al despejar $[\text{H}^+]$ de esta expresión, obtenemos

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \quad [17.5]$$

A partir de esta expresión vemos que $[\text{H}^+]$ y, por lo tanto el pH, está determinado por dos factores: el valor de K_a para el componente ácido débil de la disolución amortiguadora y la relación de las concentraciones del par conjugado ácido-base, $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$.

► Figura 17.2 Acción amortiguadora.

Cuando se agrega una cantidad pequeña de OH^- a una disolución amortiguadora que consiste en una mezcla del ácido débil HF y su base conjugada (izquierda), el OH^- reacciona con el HF, y por consiguiente la [HF] disminuye y la $[\text{F}^-]$ aumenta en la disolución amortiguadora. Por el contrario, cuando se agrega una cantidad pequeña de H^+ a la disolución amortiguadora (derecha), el H^+ reacciona con el F^- , y por consiguiente la $[\text{F}^-]$ disminuye y la [HF] aumenta en la disolución amortiguadora. Como el pH depende de la relación de F^- con respecto a HF, el cambio resultante de pH es pequeño.



Si se agregan iones OH^- a la disolución amortiguadora, pueden reaccionar con el componente ácido de la disolución amortiguadora para producir agua y X^- :



Esta reacción ocasiona que la [HX] disminuya y que la $[\text{X}^-]$ aumente. Sin embargo, siempre y cuando las cantidades de HX y X^- en la disolución amortiguadora sean grandes comparadas con la cantidad agregada de OH^- , la relación $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ no cambia mucho, y entonces el cambio de pH es pequeño. En la figura 17.2 ▲ aparece un ejemplo específico de una disolución amortiguadora como ésta, HF/ F^- .

Si se agregan iones H^+ , éstos reaccionan con el componente básico de la disolución amortiguadora:



Esta reacción también puede representarse utilizando H_3O^+ :



Utilizando cualquiera de las ecuaciones, vemos que la reacción ocasiona que $[\text{X}^-]$ disminuya y que [HX] aumente. Siempre y cuando la relación $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ sea pequeña, el cambio del pH será pequeño.

La figura 17.2 muestra una disolución amortiguadora que consiste de concentraciones iguales de ácido fluorhídrico y de ion fluoruro (centro). La adición de OH^- (izquierda) disminuye la [HF] y aumenta la $[\text{F}^-]$. La adición de H^+ (derecha) reduce la $[\text{F}^-]$ y aumenta la [HF].

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Qué ocurre cuando se agrega NaOH a una disolución amortiguadora compuesta por CH_3COOH y CH_3COO^- ? (b) ¿Qué ocurre cuando se agrega HCl a esta disolución amortiguadora?

Cálculo del pH de una disolución amortiguadora

Como los pares conjugados ácido-base comparten un ion común, para calcular el pH de una disolución amortiguadora podemos utilizar los mismos procedimientos que utilizamos para tratar al efecto del ion común (vea el Ejercicio resuelto 17.1). Sin embargo, algunas veces podemos utilizar un método alterno que se basa en una

ecuación derivada de la ecuación 17.5. Si tomamos el log (logaritmo) negativo de ambos lados de la ecuación 17.5, tenemos

$$-\log[\text{H}^+] = -\log\left(K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}\right) = -\log K_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$$

Como $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ y $-\log K_a = \text{p}K_a$, tenemos

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad [17.8]$$

En general,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \quad [17.9]$$

donde [ácido] y [base] se refieren a las concentraciones de equilibrio del *par conjugado ácido-base*. Observe que cuando [base] = [ácido], $\text{pH} = \text{p}K_a$.

La ecuación 17.9 se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbach**. Los biólogos, bioquímicos y otros profesionales que trabajan con disoluciones amortiguadoras por lo general utilizan esta ecuación para calcular el pH de estas disoluciones. Al realizar los cálculos de equilibrio, hemos visto que podemos ignorar por lo regular las cantidades de ácido y base de una disolución amortiguadora que se ionizan. Por lo tanto, en general podemos utilizar directamente en la ecuación 17.9 las concentraciones iniciales de los componentes ácido y base de la disolución amortiguadora.

■ EJERCICIO RESUELTO 17.3 | Cálculo del pH de una disolución amortiguadora

¿Cuál es el pH de una disolución amortiguadora que es 0.12 M en ácido láctico [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, o $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$] y 0.10 M en lactato de sodio [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ o $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$]? Para el ácido láctico, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el pH de una disolución amortiguadora que contiene ácido láctico $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ y su base conjugada, el ion lactato ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$).

Estrategia: Primero determinaremos el pH utilizando el método descrito en la sección 17.1. Como el $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ es un electrolito débil y el $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ es un electrolito fuerte, las especies principales en la disolución son $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, Na^+ y $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$. El ion Na^+ es un ion espectador. El par conjugado ácido-base $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ - $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ determina la $[\text{H}^+]$ y por lo tanto el pH; la $[\text{H}^+]$ puede determinarse utilizando el equilibrio de disociación ácida del ácido láctico.

Resolución: Las concentraciones iniciales y de equilibrio de las especies involucradas en este equilibrio son

	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{ac})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{ac})$
Inicial	0.12 M		0		0.10 M
Cambio	$-x$ M		$+x$ M		$+x$ M
Equilibrio	$(0.12 - x)$ M		x M		$(0.10 + x)$ M

Las concentraciones de equilibrio están regidas por la expresión de equilibrio:

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{x(0.10 + x)}{(0.12 - x)}$$

Como K_a es pequeña y hay un ion común presente, esperamos que x sea pequeña comparada con 0.12 o 0.10 M. Así, nuestra ecuación puede simplificarse para dar

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{x(0.10)}{0.12}$$

Al despejar x obtenemos un valor que justifica nuestra aproximación:

$$[\text{H}^+] = x = \left(\frac{0.12}{0.10}\right)(1.4 \times 10^{-4}) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77$$

De forma alterna hubiéramos podido utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular directamente el pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right) = 3.85 + \log\left(\frac{0.10}{0.12}\right) \\ &= 3.85 + (-0.08) = 3.77 \end{aligned}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH de una disolución amortiguadora compuesta por ácido benzoico 0.12 M y benzoato de sodio 0.20 M (consulte el apéndice D).
Respuesta: 4.42.

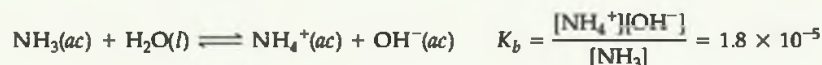
EJERCICIO RESUELTO 17.4 | Cómo preparar una disolución amortiguadora

¿Cuántos moles de NH_4Cl deben añadirse a 2.0 L de NH_3 0.10 M para preparar una disolución amortiguadora cuyo pH sea 9.00? (Suponga que la adición de NH_4Cl no modifica el volumen de la disolución).

SOLUCIÓN

Análisis: Aquí se nos pide determinar la cantidad del ion NH_4^+ que se requiere para preparar una disolución amortiguadora con un pH específico.

Estrategia: Las especies principales de la disolución serán NH_4^+ , Cl^- y NH_3 . De estos, el ion Cl^- es un espectador (es la base conjugada de un ácido fuerte). Entonces, el par conjugado ácido-base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ determinará el pH de la disolución amortiguadora. La relación de equilibrio entre el NH_4^+ y el NH_3 está dada por la constante de disociación básica del NH_3 :



La clave de este ejercicio es utilizar esta expresión de K_b para calcular $[\text{NH}_4^+]$.

Resolución: Obtenemos $[\text{OH}^-]$ a partir del pH dado:

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

y entonces

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como K_b es pequeña y hay un ion común presente, NH_4^+ , la concentración de equilibrio del NH_3 es casi la misma que su concentración inicial:

$$[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ M}$$

Ahora utilizamos la expresión de K_b para calcular $[\text{NH}_4^+]$:

$$[\text{NH}_4^+] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \frac{(0.10 \text{ M})}{(1.0 \times 10^{-5} \text{ M})} = 0.18 \text{ M}$$

De este modo, para que la disolución tenga un pH = 9.00, $[\text{NH}_4^+]$ debe ser igual a 0.18 M. El número de moles de NH_4Cl necesarios para producir esta concentración está dado por el producto del volumen de la disolución y su molaridad:

$$(2.0 \text{ L})(0.18 \text{ mol NH}_4\text{Cl/L}) = 0.36 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

Comentario: Como NH_4^+ y NH_3 son un par ácido base conjugado, podemos usar la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ecuación 17.9) para resolver este problema. Para lograrlo es necesario usar primero la ecuación 16.41 para calcular el $\text{p}K_a$ para NH_4^+ a partir del valor de K_b para el NH_3 . Le sugerimos intentar este método para convencerse de que puede usar la ecuación de Henderson-Hasselbalch de las disoluciones amortiguadoras para lo cual se le da K_b para la base conjugada en vez de K_a para el ácido conjugado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración de benzoato de sodio que debe estar presente en una disolución amortiguadora de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 0.20 M para producir un pH de 4.00.

Respuesta: 0.13 M.

Capacidad amortiguadora e intervalos de pH

Dos características importantes de una disolución amortiguadora son su capacidad y su intervalo efectivo de pH. La **capacidad amortiguadora** es la cantidad de ácido o base que la disolución amortiguadora puede neutralizar antes de que el pH comience a cambiar de manera apreciable. La capacidad amortiguadora depende de la cantidad de ácido y base a partir de la cual se formó la disolución amortiguadora. El pH de la disolución amortiguadora depende de la K_a del ácido y de las concentraciones relativas del ácido y la base que componen la disolución amortiguadora. Por ejemplo, de acuerdo con la ecuación 17.5, la $[\text{H}^+]$ de 1 L de disolución que es 1 M con respecto al CH_3COOH y 1 M con respecto al CH_3COONa será la misma que para 1 L de disolución que es 0.1 M en CH_3COOH y 0.1 M en CH_3COONa . Sin embargo, la primera disolución tiene una capacidad amortiguadora más grande, debido a que contiene más CH_3COOH y CH_3COO^- . A mayores cantidades del par ácido-base conjugado, la relación de sus concentraciones y por consiguiente el pH será más resistente al cambio.

El intervalo de pH de cualquier disolución amortiguadora es el intervalo de pH sobre el que actúa la disolución amortiguadora de forma efectiva. Las disoluciones amortiguadoras resisten de forma más efectiva al cambio de pH en cualquier dirección cuando las concentraciones del ácido débil y la base conjugada son aproximadamente iguales. A partir de la ecuación 17.9 vemos que cuando las concentraciones del ácido débil y la base conjugada son iguales, $\text{pH} = \text{p}K_a$. Esta relación da el pH óptimo de cualquier disolución amortiguadora. Entonces, por lo general tratamos de seleccionar una disolución amortiguadora cuya forma ácida tenga un $\text{p}K_a$ cercano al pH deseado. En la práctica encontramos que si la concentración de uno de los componentes de la disolución amortiguadora es más de 10 veces la concentración del otro componente, la acción amortiguadora es deficiente. Como el $\log 10 = 1$, las disoluciones amortiguadoras usualmente tienen un intervalo útil de $\text{pH} \pm 1$ unidad de $\text{p}K_a$ (es decir, un intervalo de $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el pH óptimo de una disolución amortiguadora que contiene CH_3COOH y CH_3COONa ? ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ para el CH_3COOH).

Adición de ácidos o bases fuertes a disoluciones amortiguadoras

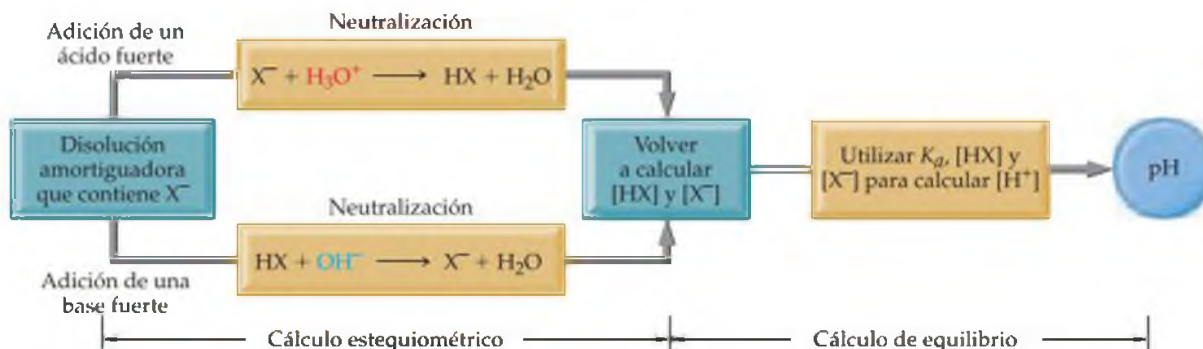
Ahora consideremos de forma más cuantitativa la respuesta de una disolución amortiguadora a la adición de un ácido o base fuerte. Al resolver estos problemas es importante comprender que las reacciones entre los ácidos fuertes y las bases débiles avanzan prácticamente hasta completarse, como lo hacen aquellas entre las bases fuertes y los ácidos débiles. Entonces, mientras no excedamos la capacidad de amortiguamiento de la disolución amortiguadora, podemos asumir que el ácido o base fuerte se consume completamente por la reacción con la disolución amortiguadora.

Considere una disolución amortiguadora que contiene un ácido débil HX y su base conjugada X^- . Cuando un ácido fuerte se añade a esta disolución amortiguadora, el H^+ agregado es consumido por el X^- para producir HX; así, [HX] aumenta y $[\text{X}^-]$ disminuye (vea la ecuación 17.7). Cuando se añade una base fuerte a la disolución amortiguadora, el OH^- añadido es consumido por el HX para producir X^- ; en este caso [HX] disminuye y $[\text{X}^-]$ aumenta (vea la ecuación 17.6). Estas dos situaciones se resumen en la figura 17.2.

Para calcular cómo responde el pH de la disolución amortiguadora a la adición de un ácido o base fuerte, seguimos la estrategia descrita en la figura 17.3 ▼:

1. Considerar la reacción de neutralización ácido-base y determinar su efecto sobre [HX] y $[\text{X}^-]$. Esta etapa del procedimiento es un *cálculo estequiométrico*.
2. Utilizar K_a y las nuevas concentraciones de [HX] y $[\text{X}^-]$ de la etapa 1 para calcular $[\text{H}^+]$. Esta segunda etapa del procedimiento es un *cálculo de equilibrio* estándar y se realiza con mayor facilidad utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

El procedimiento completo se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.5.



▲ **Figura 17.3** Cálculo del pH de una disolución amortiguadora después de la adición de un ácido o una base. Primero considere cómo la reacción de neutralización entre el ácido fuerte o base fuerte adicionado y la disolución amortiguadora afecta a la composición de la disolución amortiguadora (cálculo estequiométrico). Después calcule el pH de la disolución amortiguadora restante (cálculo de equilibrio). Mientras la cantidad del ácido o base adicionado no exceda la capacidad amortiguadora, se puede utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbalch, ecuación 17.9, para el cálculo de equilibrio.

■ EJERCICIO RESUELTO 17.5 Cálculo de cambios de pH en disoluciones amortiguadoras

Se prepara una disolución amortiguadora adicionando 0.300 mol de CH_3COOH y 0.300 mol de CH_3COONa a suficiente agua para completar 1.00 L de disolución. El pH de la disolución amortiguadora es 4.74 (Ejercicio resuelto 17.1). (a) Calcule el pH de esta disolución después de que se agrega 0.020 mol de NaOH . (b) Para comparar, calcule el pH que resultaría si se agregara 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura (ignore cualquier cambio de volumen).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el pH de una disolución amortiguadora después de adicionar una cantidad pequeña de una base fuerte, y comparar el cambio de pH con el que resultaría si adicionamos la misma cantidad de la base fuerte al agua pura.

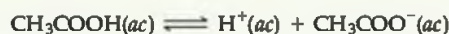
Estrategia: (a) Resolver este problema involucra las dos etapas descritas en la figura 17.3. Entonces, primero debemos realizar un cálculo estequiométrico para determinar cómo reacciona el OH^- adicionado con la disolución amortiguadora y cómo afecta su composición. Después podemos utilizar la composición resultante de la disolución amortiguadora y la ecuación de Henderson-Hasselbalch o la expresión de la constante de equilibrio de la disolución amortiguadora para determinar el pH.

Resolución: *Cálculo estequiométrico:* el OH^- proporcionado por el NaOH reacciona con el CH_3COOH , el componente ácido débil de la disolución amortiguadora. Antes de esta reacción de neutralización, hay 0.300 mol de CH_3COOH y 0.300 mol de CH_3COO^- . Para neutralizar 0.020 mol de OH^- se requieren 0.020 mol de CH_3COOH . En consecuencia, la cantidad de CH_3COOH disminuye a 0.280 mol, y la cantidad del producto de la neutralización, CH_3COO^- , aumenta a 0.320 mol. Podemos elaborar una tabla para ver cómo cambia la composición de la disolución amortiguadora como resultado de su reacción con el OH^- :



Disolución amortiguadora antes de la adición	0.300 mol	0	—	0.300 mol
Disolución amortiguadora	—	0.020 mol	—	—
Después de la adición	0.280 mol	0	—	0.320 mol

Cálculo de equilibrio: ahora nos enfocamos en el equilibrio que determinará el pH de la disolución amortiguadora, es decir, la ionización del ácido acético.



Si utilizamos las cantidades de CH_3COOH y CH_3COO^- restantes en la disolución amortiguadora, podemos determinar el pH utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.320 \text{ mol}/1.00 \text{ L}}{0.280 \text{ mol}/1.00 \text{ L}} = 4.80$$

Comentario: Observe que en la ecuación de Henderson-Hasselbalch podríamos haber utilizado cantidades en moles en lugar de concentraciones, y habríamos obtenido el mismo resultado. Los volúmenes de ácido y base son iguales y se cancelan.

Si hubiéramos adicionado 0.020 mol de H^+ a la disolución amortiguadora, procederíamos de forma similar para calcular el pH resultante de la disolución amortiguadora. En este caso el pH disminuye en 0.06 unidades, lo que da un pH = 4.68, como muestra la figura al margen.

(b) Para determinar el pH de una disolución preparada adicionando 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura, primero determinamos el pOH mediante la ecuación 16.18 y luego se lo restamos a 14.

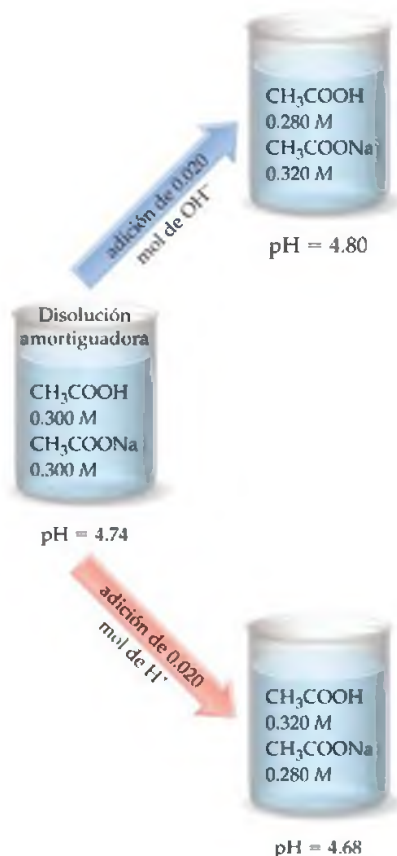
$$\text{pH} = 14 - (-\log 0.020) = 12.30$$

Observe que a pesar de que la cantidad pequeña de NaOH modifica el pH del agua en forma significativa, el pH de la disolución amortiguadora cambia muy poco.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Determine (a) el pH de la disolución amortiguadora original descrita en el Ejercicio resuelto 17.5 después de la adición de 0.020 mol de HCl , y (b) el pH de la disolución que resultaría de la adición de 0.20 mol de HCl a 1.00 L de agua pura.

Respuestas: (a) 4.68, (b) 1.70.



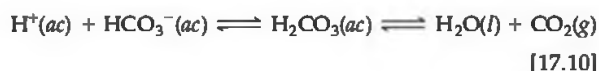
La química y la vida

LA SANGRE COMO UNA DISOLUCIÓN AMORTIGUADORA

Muchas de las reacciones químicas que se llevan a cabo en los sistemas vivos son extremadamente sensibles al pH. Por ejemplo, numerosas enzimas que catalizan las reacciones bioquímicas importantes, sólo son eficaces en un intervalo muy estrecho de pH. Por esta razón el cuerpo humano mantiene un sistema notablemente complicado de disoluciones amortiguadoras, tanto en las células de los tejidos como en los fluidos que transportan las células. La sangre, el fluido que transporta oxígeno a todas las partes del cuerpo (Figura 17.4 ▶), es uno de los ejemplos más evidentes de la importancia de las disoluciones amortiguadoras en los seres vivos.

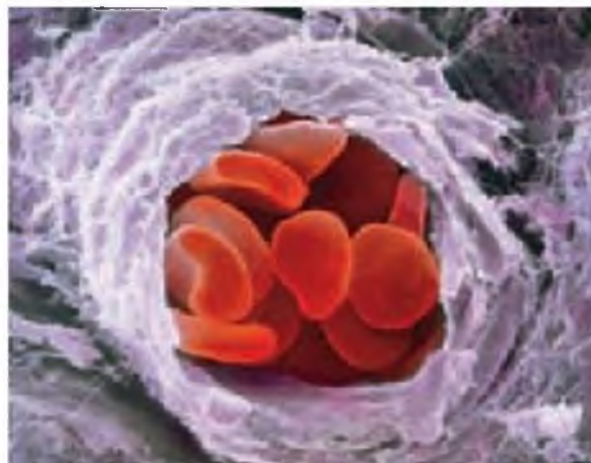
La sangre humana es ligeramente básica, con un pH normal de 7.35 a 7.45. Cualquier desviación de este intervalo normal de pH puede tener efectos muy negativos en la estabilidad de las membranas celulares, las estructuras de las proteínas y en las actividades de las enzimas. Se puede producir la muerte si el pH de la sangre desciende por debajo de 6.8 o se eleva por arriba de 7.8. Cuando el pH desciende por debajo de 7.35, a la condición se le conoce como *acidosis*; cuando se eleva por arriba de 7.45, a la condición se le conoce como *alcalosis*. La acidosis es la tendencia más común, ya que el metabolismo ordinario genera diversos ácidos dentro del cuerpo.

El sistema amortiguador principal que se utiliza para controlar el pH de la sangre es el *sistema amortiguador ácido-carbónico-bicarbonato*. El ácido carbónico (H_2CO_3) y el ion bicarbonato (HCO_3^-) son un par conjugado ácido-base. Además, el ácido carbónico puede descomponerse en dióxido de carbono gaseoso y agua. Los equilibrios importantes en este sistema amortiguador son



Varios aspectos de estos equilibrios son notables. Primero, aunque el ácido carbónico es un ácido diprótico, el ion carbonato (CO_3^{2-}) no es importante en este sistema. Segundo, uno de los componentes de este equilibrio, CO_2 , es un gas, el cual proporciona un mecanismo para que el cuerpo ajuste los equilibrios. La eliminación de CO_2 a través de la exhalación desplaza los equilibrios hacia la derecha, por lo que se consumen iones H^+ . Tercero, el sistema amortiguador de la sangre funciona a un pH de 7.4, el cual está muy alejado del valor de $\text{p}K_{\text{a}1}$ del H_2CO_3 (6.1 a temperaturas fisiológicas). Para que el sistema amortiguador tenga un pH de 7.4, la relación [base]/[ácido] debe tener un valor de aproximadamente 20. En el plasma sanguíneo normal las concentraciones de HCO_3^- y H_2CO_3 son alrededor de 0.024 M y 0.0012 M, respectivamente. Como consecuencia, el sistema amortiguador tiene una gran capacidad para neutralizar el ácido adicional, pero una baja capacidad para neutralizar la base adicional.

Los órganos principales que regulan el pH del sistema amortiguador ácido carbónico-bicarbonato son los pulmones y los riñones. Algunos de los receptores del cerebro son sensibles a las concentraciones de H^+ y CO_2 de los fluidos corporales. Cuando se eleva la concentración de CO_2 , los equilibrios de la ecuación 17.10 se desplazan hacia la izquierda, lo que da lugar a la formación de más H^+ . Los receptores activan un reflejo para que la respiración sea más rápida y profunda, lo que aumenta la velocidad de eliminación de CO_2 de los pulmones y los equilibrios se desplazan otra vez hacia la derecha. Los riñones absorben o liberan H^+ y HCO_3^- ; gran parte del ácido en exceso se elimina del cuerpo mediante la orina, la cual en general tiene un pH de 5.0 a 7.0.



▲ **Figura 17.4 Glóbulos rojos.** Electromicrografía de barrido de un grupo de glóbulos rojos que viajan por una pequeña ramificación de una arteria. La sangre es una disolución amortiguadora cuyo pH se mantiene entre 7.35 y 7.45.

La regulación del pH del plasma sanguíneo se relaciona directamente con el transporte eficaz de O_2 hacia los tejidos corporales. La proteína hemoglobina, la cual se encuentra en los glóbulos rojos, transporta al oxígeno. La hemoglobina (Hb) se une de forma reversible con el H^+ y O_2 . Estas dos sustancias compiten por la Hb, lo cual puede representarse de forma aproximada por medio del siguiente equilibrio:



El oxígeno entra en la sangre a través de los pulmones, de donde pasa al interior de los glóbulos rojos y se une a la Hb. Cuando la sangre llega a un tejido en el que la concentración de O_2 es baja, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza hacia la izquierda y el O_2 es liberado. Un aumento en la concentración del ion H^+ (una disminución en el pH de la sangre) también desplaza este equilibrio hacia la izquierda, y aumenta la temperatura.

Durante los periodos de ejercicio extenuante, tres factores colaboran para asegurar el suministro de O_2 a los tejidos activos: (1) conforme se consume el O_2 , el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza hacia la izquierda de acuerdo con el principio de Le Châtelier. (2) El esfuerzo eleva la temperatura del cuerpo y también desplaza el equilibrio hacia la izquierda. (3) El metabolismo produce grandes cantidades de CO_2 , el cual desplaza el equilibrio de la ecuación 17.10 hacia la izquierda, y por lo tanto disminuye el pH. Otros ácidos, como el ácido láctico, también se producen durante el ejercicio extenuante cuando los tejidos no disponen de oxígeno suficiente. La disminución del pH desplaza el equilibrio de la hemoglobina hacia la izquierda, y se suministra más O_2 . Además, la disminución del pH estimula un aumento en la velocidad de la respiración, lo que provee más O_2 y elimina CO_2 . Sin este complicado arreglo, el O_2 de los tejidos se agotaría rápidamente, y éstos ya no podrían continuar activos.

Ejercicios relacionados: 17.29 y 17.90.



▲ **Figura 17.5 Medición del pH durante una titulación.** Conjunto de material típico para utilizar un pH metro en la medición de datos para una curva de titulación. En este caso, por medio de una bureta se adiciona una disolución de NaOH estándar (el titulante) a una disolución de HCl. La disolución de HCl se agita durante la titulación para asegurar que la composición sea uniforme.

17.3 TITULACIONES ÁCIDO-BASE

En la sección 4.6 describimos brevemente las *titulaciones*. En una titulación ácido-base, una disolución que contiene una concentración conocida de una base se adiciona lentamente a un ácido (o el ácido se adiciona a la base). Los indicadores ácido-base pueden utilizarse para señalar el *punto de equivalencia* de una titulación (el punto en el que han reaccionado cantidades estequiométricamente equivalentes de un ácido y una base). De forma alterna se puede utilizar un pH metro para dar seguimiento al progreso de la reacción que produce una *curva de titulación de pH*, una gráfica del pH como una función del volumen del titulante agregado. La forma de la curva de titulación nos permite determinar el punto de equivalencia de la titulación. La curva de titulación también puede utilizarse para seleccionar los indicadores adecuados y para determinar la K_a del ácido débil o la K_b de la base débil que se está titulando.

En la figura 17.5 ◀ aparece un aparato típico para medir el pH durante una titulación. El titulante se agrega a la disolución por medio de una bureta, y el pH se detecta continuamente por medio de un pH metro. Para comprender por qué las curvas de titulación tienen ciertas formas características, analizaremos las curvas de tres tipos de titulación: (1) ácido fuerte-base fuerte, (2) ácido débil-base fuerte y (3) ácido poliprótico-base fuerte. También consideraremos brevemente cómo se relacionan estas curvas con aquellas que involucran a las bases débiles.

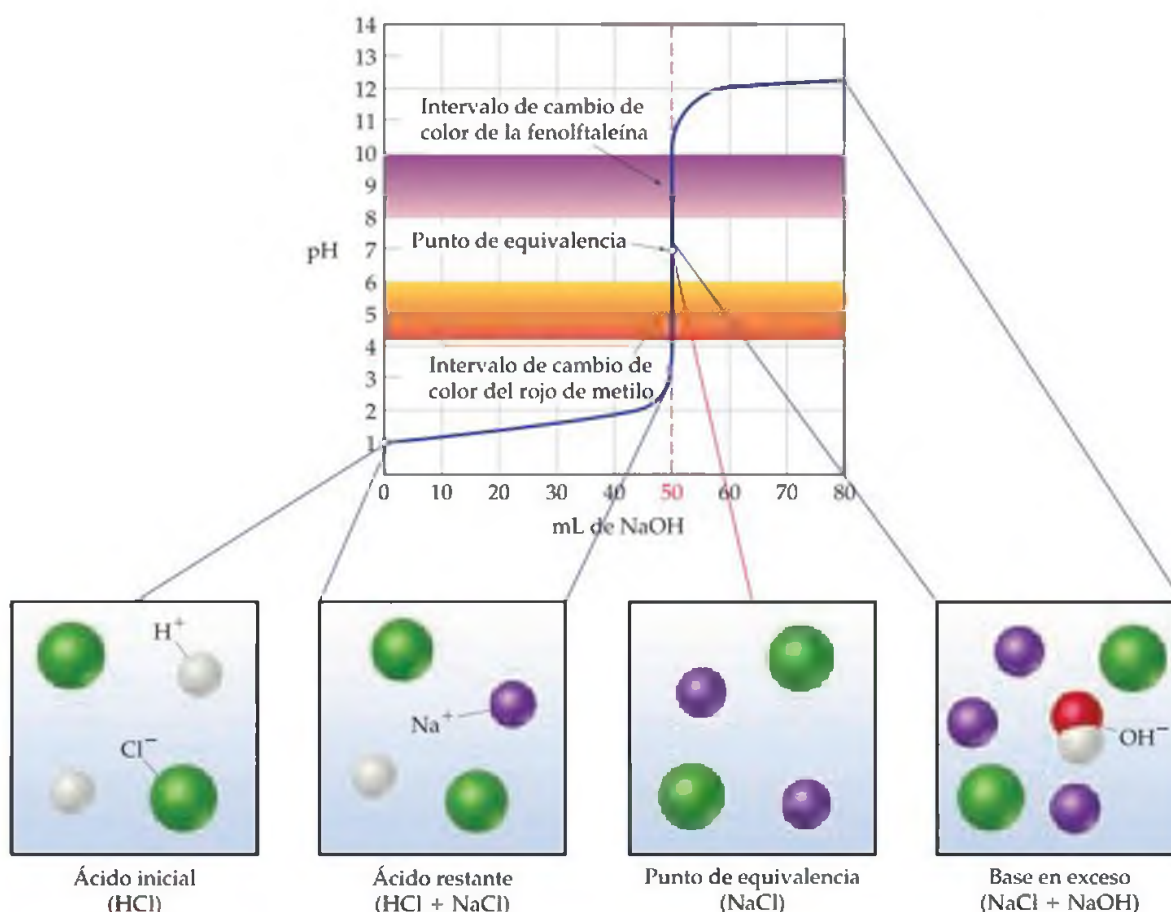
PIÉNSELO UN POCO

A partir del conjunto de material y pH metro que se describen en la figura 17.5, ¿el pH aumenta o disminuye conforme se agrega el titulante?

Titulaciones ácido fuerte-base fuerte

Una curva de titulación producida cuando se agrega una base fuerte a un ácido fuerte tiene la forma general que aparece en la figura 17.6 ▶. Esta curva describe el cambio de pH que ocurre cuando una disolución de NaOH 0.100 M se agrega a 50.0 mL de una disolución de HCl 0.100 M. El pH puede calcularse en varias etapas de la titulación. Para comprender estos cálculos, dividiremos la curva en cuatro regiones:

1. *El pH inicial (ácido inicial):* el pH de la disolución antes de la adición de cualquier base está determinado por la concentración inicial del ácido fuerte. En el caso de una disolución de HCl 0.100 M, $[H^+] = 0.100 M$, y por lo tanto el $pH = -\log(0.100) = 1.000$. Entonces, el pH inicial es bajo.
2. *Entre el pH inicial y el punto de equivalencia (ácido restante):* conforme se agrega el NaOH, al principio el pH aumenta lentamente y después rápidamente en la cercanía del punto de equivalencia. El pH de la disolución antes del punto de equivalencia está determinado por la concentración del ácido que aún no se ha neutralizado. Este cálculo se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.6(a).
3. *El punto de equivalencia:* en el punto de equivalencia un número de moles igual de NaOH y HCl han reaccionado, y dejan sólo una disolución con su sal, NaCl. El pH de la disolución es 7.00, ya que el catión de una base fuerte (en este caso Na^+) y el anión de un ácido fuerte (en este caso Cl^-) no se hidrolizan y por lo tanto no hay un efecto apreciable sobre el pH. ∞ (Sección 16.9)
4. *Después del punto de equivalencia (base en exceso):* el pH de la disolución después del punto de equivalencia está determinado por la concentración de NaOH en exceso en la disolución. Este cálculo se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.6(b).



▲ **Figura 17.6 Adición de una base fuerte a un ácido fuerte.** Curva de pH para la titulación de 50.0 mL de una disolución 0.100 M de un ácido fuerte con una disolución 0.100 M de una base fuerte. En este caso, el ácido es HCl y la base NaOH. El pH comienza con un valor bajo característico del ácido y luego aumenta conforme se agrega la base, lo que lo eleva rápido hacia el punto de equivalencia. Tanto la fenolftaleína como el rojo de metilo cambian de color en el punto de equivalencia. (Por cuestiones de claridad, se omitieron las moléculas de agua de los dibujos moleculares).

■ EJERCICIO RESUELTO 17.6 | Cálculo de pH para una titulación ácido fuerte-base fuerte

Calcule el pH cuando se han agregado las siguientes cantidades de una disolución de NaOH 0.100 M a 50.0 mL de una disolución de HCl 0.100 M: (a) 49.0 mL, (b) 51.0 mL.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el pH en dos puntos de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. El primer punto se encuentra justo antes del punto de equivalencia, por lo que esperamos que el pH esté determinado por la pequeña cantidad del ácido fuerte que aún no se ha neutralizado. El segundo punto se encuentra justo después del punto de equivalencia, por lo que esperamos que este pH esté determinado por la pequeña cantidad de base fuerte en exceso.

Estrategia: (a) Cuando la disolución de NaOH se agrega a la disolución de HCl, el $\text{H}^+(\text{ac})$ reacciona con el $\text{OH}^-(\text{ac})$ para formar H_2O . Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores y tienen un efecto mínimo sobre el pH. Para determinar el pH de la disolución, primero debemos determinar cuántos moles de H^+ estaban presentes en un principio, y cuántos moles de OH^- se adicionaron. Después calculamos cuántos moles de cada ion quedan después de la reacción de neutralización. Para calcular $[\text{H}^+]$, y por consiguiente el pH, también debemos recordar que el volumen de la disolución aumenta conforme adicionamos el titulante, y por lo tanto diluimos la concentración de todos los solutos presentes.

Resolución: El número de moles de H^+ en la disolución original de HCl está dado por el producto del volumen de la disolución (50.0 mL = 0.0500 L) y su molaridad (0.100 M):

$$(0.0500 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.100 \text{ mol H}^+}{1 \text{ L disoln}} \right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol H}^+$$

Asimismo, el número de moles de OH^- en 49.0 mL de NaOH 0.100 M es

$$(0.0490 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.100 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ L disoln}} \right) = 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

Como aún no hemos llegado al punto de equivalencia, hay más moles de H^+ presentes que de OH^- . Cada mol de OH^- reaccionará con un mol de H^+ . Utilizando la convención que presentamos en el Ejercicio resuelto 17.5, tenemos

	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{OH}^-(\text{ac})$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Antes de la adición	$5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$		0		—
Adición			$4.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Después de la adición	$0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}$		0		—

Durante el curso de la titulación, el volumen de la mezcla de reacción aumenta conforme se agrega la disolución de NaOH a la disolución de HCl . Entonces, en este punto de la titulación, el volumen total de las disoluciones es

$$50.0 \text{ mL} + 49.0 \text{ mL} = 99.0 \text{ mL} = 0.0990 \text{ L}$$

Asumimos que el volumen total es la suma de los volúmenes de las disoluciones ácida y básica. Así, la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ es

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{moles H}^+(\text{ac})}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.09900 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El pH correspondiente es igual a

$$-\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

Estrategia: (b) Procedemos de la misma forma que en el inciso (a), pero ahora pasamos el punto de equivalencia y tenemos más OH^- en la disolución que H^+ . Como antes, el número inicial de moles de cada reactivo está determinado por sus volúmenes y concentraciones. El reactivo presente en una cantidad estequiométrica menor (el reactivo limitante) se consume por completo, y queda un exceso de ion hidróxido.

Resolución:

	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{OH}^-(\text{ac})$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Antes de la adición	$5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$		0		—
Adición			$5.10 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Después de la adición	0		$0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}$		—

En este caso el volumen total de la disolución es

$$50.0 \text{ mL} + 51.0 \text{ mL} = 101.0 \text{ mL} = 0.1010 \text{ L}$$

De este modo, la concentración de $\text{OH}^-(\text{ac})$ en la disolución es

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{moles OH}^-(\text{ac})}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.1010 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Entonces, el pOH de la disolución es igual a

$$\text{pOH} = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

y el pH es igual a

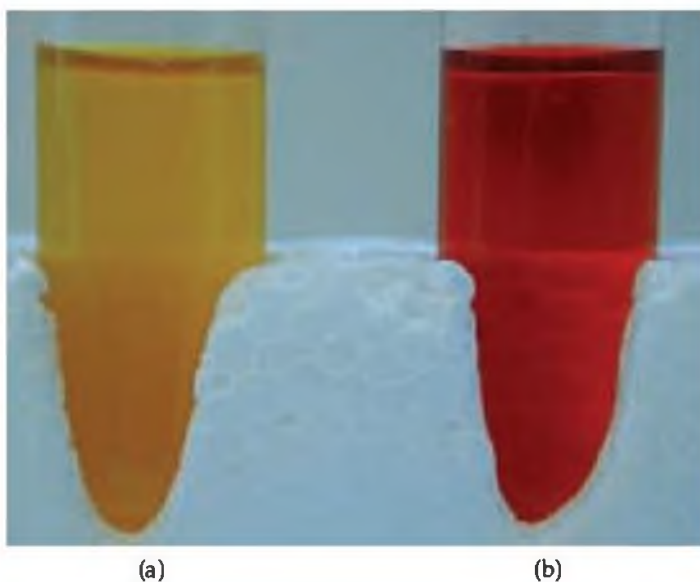
$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH cuando se han agregado las siguientes cantidades de HNO_3 0.100 M a 25.0 mL de una disolución de KOH 0.100 M: (a) 24.9 mL, (b) 25.1 mL.

Respuestas: (a) 10.30, (b) 3.70.

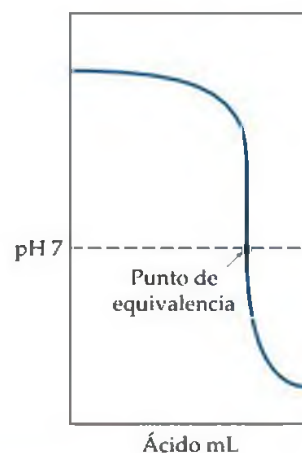
De forma óptima un indicador cambiaría de color en el punto de equivalencia de una titulación, sin embargo, en la práctica eso no es necesario. El pH cambia muy rápido cerca del punto de equivalencia, y en esta región tan sólo una gota del titulante puede cambiar el pH en varias unidades. Entonces, un indicador que inicia y termina su cambio de color en cualquier punto de esta parte de rápida elevación de la curva de titulación nos dará una medida suficientemente exacta del volumen de titulante necesario para alcanzar el punto de equivalencia. Al punto en una titulación en donde el indicador cambia de color se le conoce como *punto final* para diferenciarlo del punto de equivalencia real, el cual se aproxima mucho.



◀ **Figura 17.7** Indicador rojo de metilo. Cambio en la apariencia de una disolución que contiene el indicador rojo de metilo en el intervalo de pH 4.2 a 6.3. El color básico característico aparece en (a), y el color ácido característico en (b).

En la figura 17.6 observamos que el pH cambia muy rápido de aproximadamente 4 a 10, cerca del punto de equivalencia. En consecuencia, un indicador para esta titulación ácido fuerte-base fuerte puede modificar el color en cualquier punto en este intervalo. La mayoría de las titulaciones ácido fuerte-base fuerte se llevan a cabo utilizando fenolftaleína como indicador (Figura 4.20), debido a que su color cambia mucho en este intervalo. En la figura 16.7 vemos que la fenolftaleína cambia de color en un intervalo de pH 8.3 a 10.0. Existen otros indicadores que también serían satisfactorios, incluyendo el rojo de metilo, el cual cambia de color en un intervalo de pH 4.2 a 6.0 (Figura 17.7 ▲).

La titulación de una disolución de una base fuerte con una disolución de un ácido fuerte produciría una curva análoga de pH en función del ácido agregado. Sin embargo, en este caso el pH sería elevado al comienzo de la titulación y bajo al final de ésta, como muestra la figura 17.8 ►.



▲ **Figura 17.8** Adición de un ácido fuerte a una base fuerte. Forma de una curva de pH para la titulación de una base fuerte con un ácido fuerte. El pH comienza con un valor elevado característico de la base y después disminuye conforme se agrega el ácido, descendiendo rápidamente en el punto de equivalencia.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia cuando se agrega HNO_3 0.10 M a una disolución que contiene 0.30 g de KOH?

Titulaciones ácido débil-base fuerte

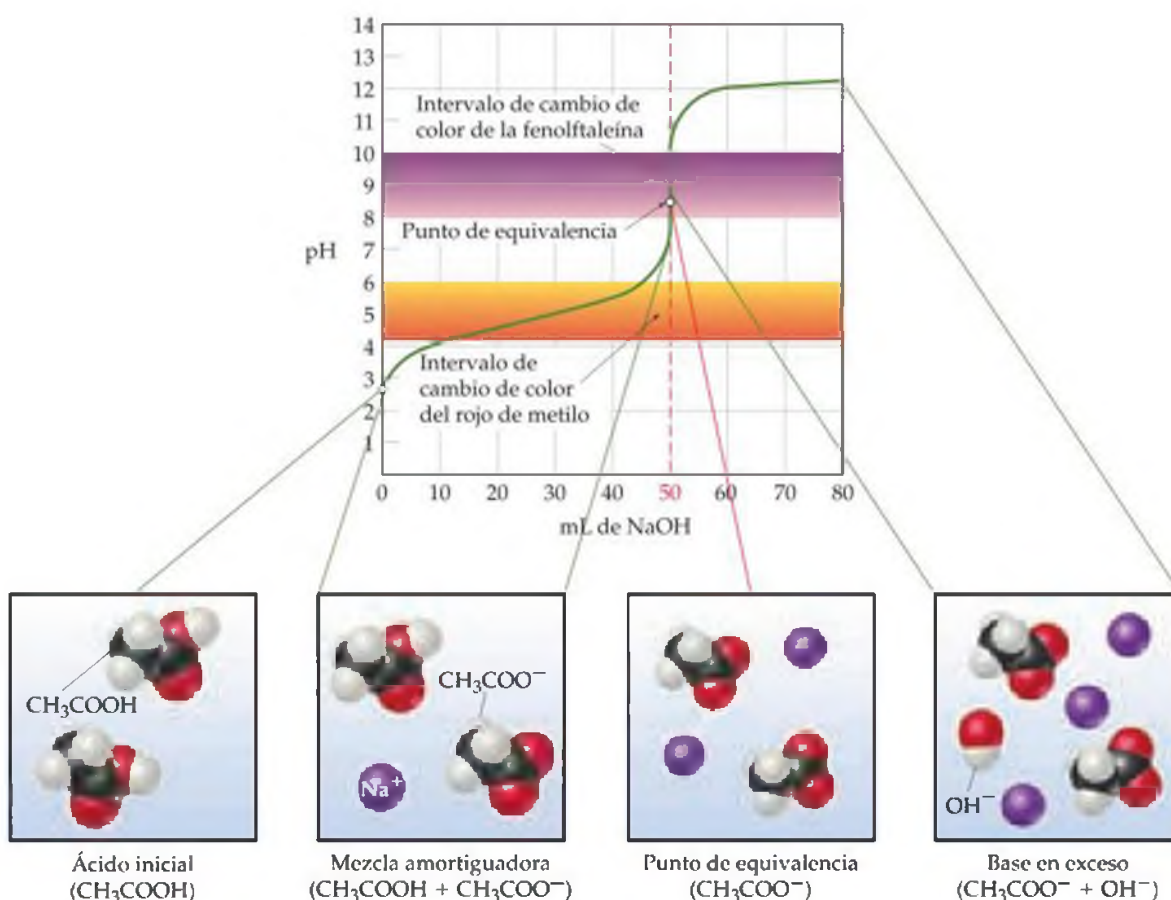
La forma de la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte es muy parecida a la que corresponde a la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. Por ejemplo, considere la curva de la titulación de 50.0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0.100 M con NaOH 0.100 M que aparece en la figura 17.9 ▼. Podemos calcular el pH en los puntos de esta curva, utilizando los principios que explicamos anteriormente. Como en el caso de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte, podemos dividir la curva en cuatro regiones:

1. **El pH inicial (ácido inicial):** utilizamos la K_a del ácido para calcular este pH, como vimos en la sección 16.6. El pH calculado del CH_3COOH 0.100 M es 2.89.
2. **Entre el pH inicial y el punto de equivalencia (mezcla amortiguadora):** antes de alcanzar al punto de equivalencia, el ácido se está neutralizando y su base conjugada se está formando:



Entonces, la disolución contiene una mezcla de CH_3COOH y CH_3COO^- .

El método que aplicamos para calcular el pH de esta región de la curva de titulación involucra dos etapas principales. Primero consideramos la reacción de neutralización entre el CH_3COOH y el OH^- para determinar las concentraciones de CH_3COOH y CH_3COO^- en la disolución. Después, calculamos el pH

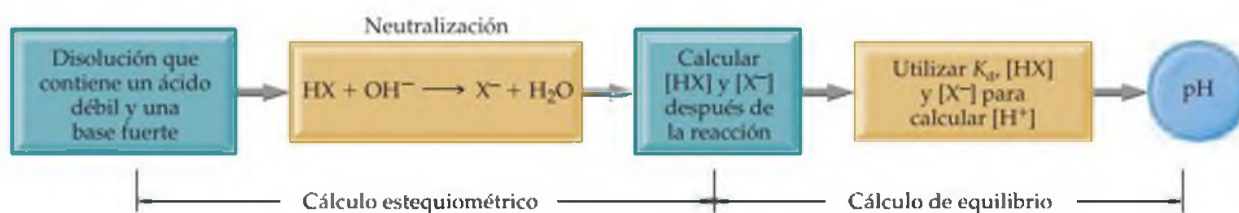


▲ **Figura 17.9 Adición de una base fuerte a un ácido débil.** La curva muestra la variación de pH cuando se agrega una disolución de NaOH 0.100 M a 50.0 mL de una disolución de ácido acético 0.100 M. La fenolftaleína cambia de color en el punto de equivalencia, pero el rojo de metilo no lo hace (por cuestiones de claridad, se han omitido las moléculas de agua de los dibujos moleculares).

▼ **Figura 17.10 Procedimiento para calcular el pH cuando un ácido débil se neutraliza parcialmente mediante una base fuerte.** Primero considere el efecto de la reacción de neutralización (cálculo estequiométrico). Después determine el pH de la mezcla amortiguadora resultante (cálculo de equilibrio). Se puede utilizar un procedimiento análogo para la adición de un ácido fuerte a una base débil.

de este par amortiguador utilizando los procedimientos desarrollados en las secciones 17.1 y 17.2. El procedimiento general aparece en el diagrama de la figura 17.10 ▼ y se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.7.

3. **El punto de equivalencia:** el punto de equivalencia se alcanza después de agregar 50.0 mL de NaOH 0.100 M a los 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 M. En este punto 5.00×10^{-3} moles de NaOH reaccionan por completo con 5.00×10^{-3} moles de CH_3COOH para formar 5.00×10^{-3} moles de su sal, CH_3COONa . El ion Na^+ de esta sal no tiene un efecto importante sobre el pH. Sin embargo, el ion CH_3COO^- es una base débil, y el pH en el punto de equivalencia es por lo tanto mayor que 7. De hecho, el pH en el punto de equivalencia siempre está por arriba de 7 en una titulación ácido débil-base fuerte, debido a que el anión de la sal formada es una base débil. El procedimiento para calcular el pH de la disolución de una base débil se describió en la sección 16.7 y se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.8.
4. **Después del punto de equivalencia (base en exceso):** en esta región de la curva de titulación, la $[\text{OH}^-]$ que proviene de la reacción de CH_3COO^- con agua es insignificante, comparada con la $[\text{OH}^-]$ del NaOH en exceso. Así, el pH está determinado por la concentración de OH^- proveniente del NaOH en exceso.



Por lo tanto, el método para calcular el pH en esta región es como el que utilizamos en la titulación ácido fuerte-base fuerte del Ejercicio resuelto 17.6(b). Entonces, la adición de 51.0 mL de NaOH 0.100 M a 50.0 mL de HCl 0.100 M o CH_3COOH 0.100 M produce el mismo pH, 11.00. Observe que en las figuras 17.6 y 17.9 las curvas de titulación del ácido fuerte y del ácido débil son iguales después del punto de equivalencia.

■ EJERCICIO RESUELTO 17.7 | Cálculo del pH en una titulación ácido débil-base fuerte

Cálculo del pH de la disolución formada cuando se agregan 45.0 mL de NaOH 0.100 M a 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el pH antes del punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte.

Estrategia: Primero debemos determinar el número de moles de CH_3COOH y CH_3COO^- que están presentes después de la reacción de neutralización. Después calculamos el pH utilizando la K_a junto con $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ y $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Resolución: *Cálculo estequiométrico:* el producto del volumen y la concentración de cada disolución da el número de moles de cada reactivo presente antes de la neutralización:

$$(0.0500 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.100 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ L disoln}} \right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$(0.0450 \text{ L disoln}) \left(\frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disoln}} \right) = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

Los 4.50×10^{-3} moles de NaOH consumen 4.50×10^{-3} moles de CH_3COOH :

	$\text{CH}_3\text{COOH}(ac)$	$\text{OH}^-(ac)$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(ac)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
Antes de la adición	$5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$	0	0	—
Adición		$4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Después de la adición	$0.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$	0	$4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$	—

El volumen total de la disolución es

$$45.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL} = 95.0 \text{ mL} = 0.0950 \text{ L}$$

Por lo tanto, las molaridades resultantes del CH_3COOH y CH_3COO^- después de la reacción son

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0053 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0474 \text{ M}$$

Cálculo de equilibrio: el equilibrio entre el CH_3COOH y el CH_3COO^- debe cumplir la expresión de la constante de equilibrio del CH_3COOH

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Al despejar $[\text{H}^+]$, obtenemos

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \times \left(\frac{0.0053}{0.0474} \right) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2.0 \times 10^{-6}) = 5.70$$

Comentario: Podríamos también calcular el pH utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 10.0 mL de NaOH 0.050 M a 40.0 mL de ácido benzoico 0.0250 M ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$). (b) Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 10.0 mL de HCl 0.100 M a 20.0 mL de NH_3 0.100 M.

Respuestas: (a) 4.20, (b) 9.26.

■ EJERCICIO RESUELTO 17.8 | Cálculo del pH en el punto de equivalencia

Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 M con NaOH 0.100 M.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el pH en el punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. Como la neutralización de un ácido débil produce su anión, el cual es una base débil, esperamos que el pH en el punto de equivalencia sea mayor que 7.

Estrategia: En el punto de equivalencia, el número inicial de moles de ácido acético será igual al número de moles del ion acetato. Utilizamos el volumen de la disolución en el punto de equivalencia para calcular la concentración del ion acetato. Como el ion acetato es una base débil, podemos calcular el pH utilizando K_b y $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

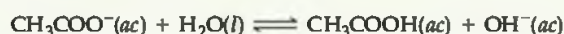
Resolución: El número de moles de ácido acético en la disolución inicial se obtiene a partir del volumen y la molaridad de la disolución:

$$\text{Moles} = M \times L = (0.100 \text{ mol/L})(0.0500 \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH}$$

Por lo tanto, se forman $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de CH_3COO^- . Se necesitarán 50.0 mL de NaOH para alcanzar al punto de equivalencia (Figura 17.9). El volumen de esta disolución de sal en el punto de equivalencia es la suma de los volúmenes del ácido y la base, 50.0 mL + 50.0 mL = 100.0 mL. Entonces, la concentración de CH_3COO^- es

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 0.0500 \text{ M}$$

El ion CH_3COO^- es una base débil.



La K_b del CH_3COO^- puede calcularse a partir del valor de K_a de su ácido conjugado, $K_b = K_w/K_a = (1.0 \times 10^{-14})/(1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$. Utilizando la expresión de K_b , tenemos

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(x)(x)}{0.0500 - x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

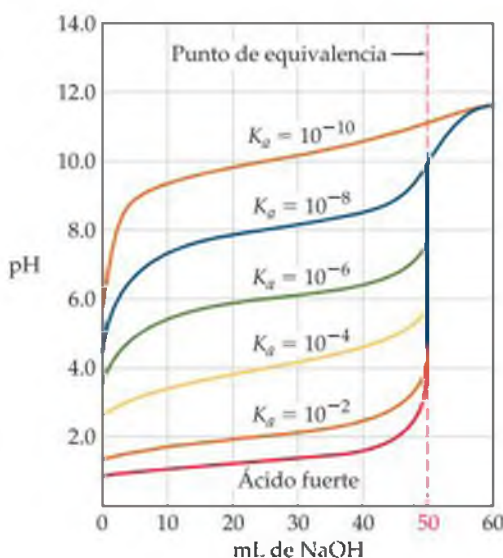
Haciendo la aproximación de que $0.0500 - x \approx 0.0500$ y despejando x , tenemos $x = [\text{OH}^-] = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M}$, lo que da un $\text{pOH} = 5.28$ y un $\text{pH} = 8.72$.

Comprobación: El pH está por arriba de 7, como esperábamos para la sal de un ácido débil y una base fuerte.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH en el punto de equivalencia cuando (a) 40.0 mL de ácido benzoico 0.025 M ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$) se titulan con NaOH 0.050 M; (b) 40.0 mL de NH_3 0.100 M se titulan con HCl 0.100 M.

Respuestas: (a) 8.21, (b) 5.28.



▲ **Figura 17.11 Efecto de K_a en las curvas de titulación.** Este conjunto de curvas muestra la influencia de la fuerza del ácido (K_a) en la forma de la curva de titulación con NaOH. Cada curva representa la titulación de 50.0 mL de ácido 0.10 M con NaOH 0.10 M. Entre más débil es el ácido, más elevado es el pH inicial y más pequeño el cambio de pH en el punto de equivalencia.

Las curvas de titulación de pH correspondientes a titulaciones ácido débil-base fuerte difieren de aquellas titulaciones ácido fuerte-base fuerte en tres formas notables:

1. La disolución del ácido débil tiene un pH inicial mayor que una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración.
2. El cambio de pH en la parte de rápida elevación de la curva cerca del punto de equivalencia es más pequeño en el caso del ácido débil que en el caso del ácido fuerte.
3. En el caso de la titulación ácido débil-base fuerte, el pH en el punto de equivalencia está por arriba de 7.00.

Para ilustrar un poco más estas diferencias, considere la familia de las curvas de titulación que aparece en la figura 17.11 ◀. Observe que el pH inicial aumenta conforme el ácido se vuelve más débil (es decir, conforme K_a se vuelve más pequeña), y que el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se vuelve menos marcado. También observe que el pH en el punto de equivalencia aumenta de forma uniforme conforme K_a disminuye. Es prácticamente imposible determinar el punto de equivalencia cuando el $\text{p}K_a$ es 10 o mayor, debido a que el cambio de pH es gradual y demasiado pequeño.

Como el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se vuelve más pequeño conforme disminuye K_a , la elección del indicador para una titulación ácido débil-base fuerte es más crítica que cuando se trata de una titulación ácido fuerte-base fuerte. Por ejemplo, cuando se titula CH_3COOH 0.100 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.100 M, como muestra la figura 17.9, el pH aumenta rápido sólo sobre el intervalo de pH de aproximadamente 7 a 10. Por lo tanto, la fenolftaleína es un indicador ideal, ya que cambia de color en un intervalo de pH de entre 8.3 y 10.0, cerca del pH del punto de equivalencia. Sin embargo, el rojo de metilo no es una buena elección, ya que su cambio de color se presenta entre 4.2 y 6.0, lo cual comienza mucho antes de alcanzar el punto de equivalencia.

La titulación de una base débil (como el NH_3 0.100 M) con una disolución de un ácido fuerte (como el HCl 0.100 M) origina la curva de titulación que aparece en la figura 17.12. En este ejemplo en particular, el punto de equivalencia ocurre en un pH de 5.28. De este modo, el rojo de metilo sería un indicador ideal, pero la fenolftaleína sería una mala elección.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la elección de un indicador resulta más crucial en el caso de una titulación ácido débil-base fuerte que en el caso de una titulación ácido fuerte-base fuerte?

Titulaciones de ácidos polipróticos

Cuando los ácidos débiles contienen más de un átomo de H ionizable, como en el caso del ácido fosforoso (H_3PO_3), la reacción con OH^- se lleva a cabo en una serie de etapas. La neutralización del H_3PO_3 procede en dos etapas. (Capítulo 16, Ejercicio integrador resuelto)



Cuando las etapas de neutralización de un ácido poliprótico o de una base polibásica están suficientemente separadas, la sustancia presenta una curva de titulación con varios puntos de equivalencia. La figura 17.13 muestra los dos puntos de equivalencia definidos en la curva de titulación del sistema H_3PO_3 - H_2PO_3^- - HPO_3^{2-} .

PIÉNSELO UN POCO

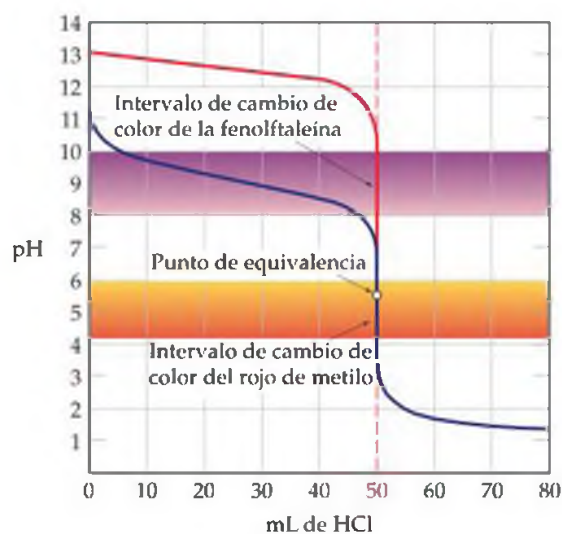
Dibuje la curva de titulación del Na_2CO_3 con HCl .

17.4 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

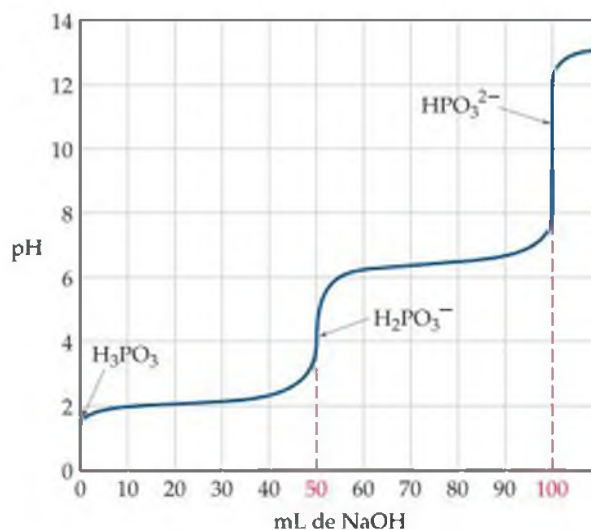
Los equilibrios que hemos considerado hasta este punto del capítulo han involucrado ácidos y bases. Además, han sido homogéneos; es decir, todas las especies han estado en la misma fase. En lo que resta del capítulo consideraremos los equilibrios involucrados en la disolución o precipitación de compuestos iónicos. Estas reacciones son heterogéneas.

La disolución y precipitación de compuestos son fenómenos que ocurren en nuestro interior y a nuestro alrededor. Por ejemplo, el esmalte de los dientes se disuelve en disoluciones ácidas, lo que ocasiona las caries. La precipitación de ciertas sales en nuestros riñones produce cálculos renales. Las aguas de la Tierra contienen sales que se han disuelto durante su paso por la superficie y al atravesar el suelo. La precipitación de CaCO_3 del agua subterránea es responsable de la formación de estalactitas y estalagmitas dentro de las cavernas de piedra caliza (Figura 4.1).

En nuestra explicación anterior acerca de las reacciones de precipitación, consideramos algunas reglas generales para predecir la solubilidad de las sales comunes en agua. (Sección 4.2) Estas reglas nos dan una percepción cualitativa acerca de si un compuesto será poco soluble o muy soluble en agua. En contraste, al considerar los equilibrios de solubilidad podemos hacer predicciones cuantitativas acerca de la cantidad que se disolverá de un compuesto determinado. También podemos utilizar estos equilibrios para analizar los factores que influyen en la solubilidad.



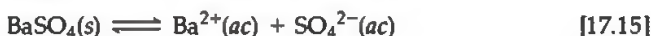
▲ **Figura 17.12** Adición de un ácido fuerte a una base débil. La curva azul muestra el pH en función del volumen de HCl adicionado en la titulación de 50.0 mL de amoníaco 0.10 M (base débil) con HCl 0.10 M. La curva roja muestra el pH en función del ácido adicionado para la titulación de NaOH 0.10 M (base fuerte). Tanto la fenolftaleína como el rojo de metilo cambian de color en el punto de equivalencia de la titulación de la base fuerte. La fenolftaleína cambia de color antes del punto de equivalencia en la titulación de la base débil.



▲ **Figura 17.13** Ácido diprótico. Curva de titulación para la reacción de 50.0 mL de H_3PO_3 0.10 M con NaOH 0.10 M.

La constante del producto de solubilidad, K_{ps}

Recuerde que una *disolución saturada* es aquella en la que la disolución está en contacto con soluto no disuelto. ∞ (Sección 13.2) Por ejemplo, considere una disolución acuosa saturada de BaSO_4 que está en contacto con BaSO_4 sólido. Como el sólido es un compuesto iónico, se trata de un electrolito fuerte y al disolverse produce iones $\text{Ba}^{2+}(\text{ac})$ y $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$. El siguiente equilibrio se establece con facilidad entre el sólido no disuelto y los iones hidratados en la disolución:



Como en cualquier otro equilibrio, el grado en que ocurre esta reacción de disolución se expresa mediante la magnitud de su constante de equilibrio. Debido a que esta ecuación de equilibrio describe la disolución de un sólido, la constante de equilibrio indica qué tan soluble es el sólido en el agua y se le conoce como la **constante del producto de solubilidad** (o simplemente **producto de solubilidad**). Se indica como K_{ps} , donde *ps* significa producto de solubilidad.

La expresión de la constante de equilibrio para el equilibrio entre un sólido y una disolución acuosa de sus iones componentes se escribe de acuerdo con las reglas que aplican a cualquier expresión de la constante de equilibrio. Sin embargo, recuerde que los sólidos no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio en el caso de los equilibrios heterogéneos. ∞ (Sección 15.4) Así, la expresión del producto de solubilidad para el BaSO_4 , la cual se basa en la ecuación 17.15, es

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad [17.16]$$

En general, *el producto de solubilidad de un compuesto es igual al producto de la concentración de los iones involucrados en el equilibrio, cada una elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio*. El coeficiente de cada ion en la ecuación de equilibrio también es igual a su subíndice en la fórmula química del compuesto.

Los valores de K_{ps} a 25 °C para muchos compuestos iónicos sólidos aparecen tabulados en el apéndice D. El valor de K_{ps} para el BaSO_4 es 1.1×10^{-10} , un número muy pequeño, lo que indica que sólo una cantidad muy pequeña del sólido se disolverá en agua.

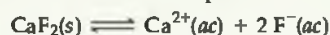
■ EJERCICIO RESUELTO 17.9 | Cómo escribir expresiones del producto de solubilidad (K_{ps})

Escriba la expresión para la constante del producto de solubilidad para el CaF_2 , y consulte el valor de la K_{ps} correspondiente en el apéndice D.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide escribir una expresión de la constante de equilibrio para el proceso de disolución del CaF_2 en agua.

Estrategia: Aplicamos las mismas reglas para escribir cualquier expresión de la constante de equilibrio, excluyendo el reactivo sólido de la expresión. Asumimos que el compuesto se disocia por completo en sus iones componentes.



Resolución: Siguiendo la regla en cursivas que mencionamos antes, la expresión de la K_{ps} es

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

En el apéndice D vemos que esta K_{ps} tiene un valor de 3.9×10^{-11} .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

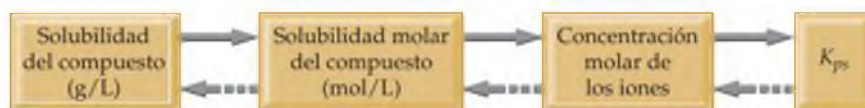
Escriba las expresiones de la constante del producto de solubilidad y los valores de las constantes del producto de solubilidad (del apéndice D) para los siguientes compuestos: (a) carbonato de bario, (b) sulfato de plata.

Respuestas: (a) $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-9}$; (b) $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-5}$.

Solubilidad y K_{ps}

Es importante distinguir con cuidado entre la solubilidad y la constante del producto de solubilidad. La solubilidad de una sustancia es la cantidad que se disuelve para formar una disolución saturada. ∞ (Sección 13.2) La solubilidad con frecuencia se expresa en gramos de soluto por litro de disolución (g/L). La *solubilidad molar*

es el número de moles del soluto que se disuelve durante la formación de un litro de disolución saturada del soluto (mol/L). La constante del producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio correspondiente al equilibrio entre un sólido iónico y su disolución saturada, y es un número sin unidades. Entonces, la magnitud de K_{ps} es una medida de qué cantidad del sólido se disuelve para formar una disolución saturada.



▲ **Figura 17.14 Relaciones entre la solubilidad y K_{ps} .** La solubilidad de cualquier compuesto en gramos por litro puede convertirse en solubilidad molar. La solubilidad molar puede utilizarse para determinar las concentraciones de los iones en la disolución. La concentración de los iones puede utilizarse para calcular la K_{ps} . Las etapas pueden invertirse y calcular la solubilidad a partir de K_{ps} .

PIÉNSELO UN POCO

Sin hacer cálculos, prediga cuál de los siguientes compuestos tendrá la solubilidad molar más grande en agua: AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$), AgBr ($K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$) o AgI ($K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$).

La solubilidad de una sustancia puede cambiar de manera considerable conforme cambian las concentraciones de otros solutos. Por ejemplo, la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ depende en gran medida del pH. En la solubilidad también influyen las concentraciones de otros iones en la disolución, en especial el Mg^{2+} . En contraste, la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , tiene un solo valor para un soluto dado a cualquier temperatura específica.*

En principio, es posible utilizar el valor de la K_{ps} de una sal para calcular la solubilidad en diversas condiciones. En la práctica, se debe tener mucho cuidado al hacerlo por las razones que se indican en el recuadro “Un panorama detallado: limitaciones de los productos de solubilidad”, al final de esta sección. La concordancia entre la solubilidad medida y la calculada a partir de la K_{ps} en general es mejor en el caso de las sales cuyos iones tienen cargas bajas ($1+$ y $1-$) y que no se hidrolizan. La figura 17.14 ▲ resume las relaciones entre varias expresiones de solubilidad y K_{ps} .

■ EJERCICIO RESUELTO 17.10 Cálculo de K_{ps} a partir de la solubilidad

Se agrega cromato de plata sólido al agua pura a 25 °C. Parte del sólido queda sin disolver en el fondo del matraz. La mezcla se agita durante varios días para asegurar que se alcance el equilibrio entre el $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ no disuelto y la disolución. El análisis de la disolución en equilibrio muestra que la concentración del ion plata es $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$. Suponiendo que el Ag_2CrO_4 se disocia por completo en el agua y que no hay otros equilibrios importantes que involucren a los iones Ag^+ o CrO_4^{2-} en la disolución, calcule la K_{ps} de este compuesto.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la concentración de equilibrio de Ag^+ en una disolución saturada de Ag_2CrO_4 . A partir de esta información se nos pide que determinemos el valor de la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , del Ag_2CrO_4 .

Estrategia: La ecuación de equilibrio y la expresión de K_{ps} son



Para calcular la K_{ps} necesitamos las concentraciones de equilibrio de Ag^+ y CrO_4^{2-} . Sabemos que en el equilibrio $[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$. Los iones Ag^+ y CrO_4^{2-} de la disolución provienen del Ag_2CrO_4 que se disuelve. Entonces, podemos usar $[\text{Ag}^+]$ para calcular $[\text{CrO}_4^{2-}]$.

Resolución: A partir de la fórmula química del cromato de plata sabemos que debe haber 2 iones Ag^+ en la disolución por cada ion CrO_4^{2-} en la disolución. Como consecuencia, la concentración de CrO_4^{2-} es la mitad de la concentración de Ag^+ :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \left(\frac{1.3 \times 10^{-4} \text{ mol Ag}^+}{\text{L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{2 \text{ mol Ag}^+} \right) = 6.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ahora podemos calcular el valor de K_{ps} .

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.5 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

Comprobación: Obtenemos un valor pequeño, como se espera para una sal ligeramente soluble. Además, el valor calculado concuerda bien con el dado en el apéndice D, 1.2×10^{-12} .

*Esto es estrictamente cierto sólo para las disoluciones muy diluidas. Los valores de las constantes de equilibrio se ven alterados de cierta forma cuando aumenta la concentración total de las sustancias iónicas en agua. Sin embargo, ignoraremos estos efectos, los cuales se toman en cuenta sólo en los trabajos que requieren una exactitud excepcional.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Se prepara una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en contacto con sólido no disuelto a 25°C . Se encuentra que el pH de la disolución es de 10.17. Asumiendo que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se disocia por completo en agua y que no hay otros equilibrios simultáneos que involucren a los iones Mg^{2+} o OH^- en la disolución, calcule la K_{ps} de este compuesto.

Respuesta: 1.6×10^{-12} .

EJERCICIO RESUELTO 17.11 Cálculo de la solubilidad a partir de la K_{ps}

La K_{ps} del CaF_2 es 3.9×10^{-11} a 25°C . Suponiendo que el CaF_2 se disocia por completo al disolverlo y que no hay otros equilibrios importantes que influyan en la solubilidad, calcule la solubilidad del CaF_2 en gramos por litro.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la K_{ps} del CaF_2 y se nos pide determinar la solubilidad. Recuerde que la *solubilidad* de una sustancia es la cantidad que puede disolverse en un disolvente, mientras que la *constante del producto de solubilidad*, K_{ps} , es una constante de equilibrio.

Estrategia: Podemos abordar este problema utilizando nuestras técnicas estándar para resolver problemas de equilibrio. Escribimos la ecuación química del proceso de disolución y elaboramos una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio. Después utilizamos la expresión de la constante de equilibrio. En este caso conocemos K_{ps} , por lo que despejamos las concentraciones de los iones en la disolución.

Resolución: Suponga que en un inicio nada de la sal se ha disuelto, y después x moles/litro de CaF_2 se disocian por completo cuando se alcanza el equilibrio.

	$\text{CaF}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	Ca^{2+}	+	$2\text{F}^-(\text{ac})$
Inicial	—		0		0
Cambio	—		$+x\text{ M}$		$+2x\text{ M}$
Equilibrio	—		$x\text{ M}$		$2x\text{ M}$

La estequiometría del equilibrio indica que se producen $2x$ moles/litro de F^- por cada x moles/litro de CaF_2 que se disuelven. Ahora utilizamos la expresión de K_{ps} y sustituimos las concentraciones de equilibrio para despejar el valor de x :

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3.9 \times 10^{-11}}{4}} = 2.1 \times 10^{-4}\text{ M}$$

(Recuerde que $\sqrt[3]{y} = y^{1/3}$; para calcular la raíz cúbica de un número, puede utilizar la función y^x de su calculadora, con $x = \frac{1}{3}$.) Así, la solubilidad molar del CaF_2 es $2.1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$. La masa del CaF_2 que se disuelve en agua para formar un litro de disolución es

$$\left(\frac{2.1 \times 10^{-4}\text{ mol CaF}_2}{1\text{ L disoln}}\right)\left(\frac{78.1\text{ g CaF}_2}{1\text{ mol CaF}_2}\right) = 1.6 \times 10^{-2}\text{ g CaF}_2/\text{L disoln}$$

Comprobación: Esperamos un número pequeño para la solubilidad de una sal ligeramente soluble. Si invertimos los cálculos, podremos volver a calcular el producto de solubilidad: $K_{ps} = (2.1 \times 10^{-4})(4.2 \times 10^{-4})^2 = 3.7 \times 10^{-11}$, muy cercano al valor inicial de K_{ps} , 3.9×10^{-11} .

Comentario: Como F^- es el anión de un ácido débil, podría esperar que la hidrólisis del ion influyera en la solubilidad del CaF_2 . Sin embargo, la basicidad del F^- es tan pequeña ($K_b = 1.5 \times 10^{-11}$) que la hidrólisis ocurre sólo hasta cierto punto y no influye de manera importante en la solubilidad. La solubilidad que se informa es de 0.017 g/L a 25°C , en una buena concordancia con nuestros cálculos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La K_{ps} del LaF_3 es de 2×10^{-19} . ¿Cuál es la solubilidad del LaF_3 en agua, en moles por litro?

Respuesta: $9 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$.

Un panorama detallado

LIMITACIONES DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD

Las concentraciones de iones calculadas a partir de la K_{ps} algunas veces se desvían de manera considerable de aquellos encontrados experimentalmente. En parte, estas desviaciones se deben a las interacciones electrostáticas entre los iones en disolución, lo cual puede originar pares de iones (vea la sección 13.5, “Un panorama detallado: propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos”). Estas interacciones aumentan en magnitud conforme las concentraciones de los iones aumentan, y conforme sus cargas aumentan. La solubilidad calculada a partir de la K_{ps} tiende a ser baja, a menos que sea corregida para tomar en cuenta estas interacciones entre iones. Los químicos han desarrollado procedimientos para corregir estos efectos de la “fuerza iónica” o “actividad iónica”, y estos procedimientos se analizan en cursos de química más avanzados. Como un ejemplo del efecto de estas interacciones iónicas, considere al CaCO_3 (o calcita), cuyo producto de solubilidad, $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$, da una solubilidad calculada de 6.7×10^{-5} mol/L. Al hacer las correcciones para las interacciones entre los iones de la disolución se obtiene una solubilidad mayor, 7.3×10^{-5} mol/L. Sin embargo, la solubilidad que se informa es dos veces más grande (1.4×10^{-4} mol/L), por lo que debe haber uno o más factores adicionales involucrados.

Otra fuente común de error al calcular las concentraciones de iones a partir de la K_{ps} es ignorar otros equilibrios que ocurren de manera simultánea en la disolución. Por ejemplo, es posible que se establezcan de manera simultánea equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. En particular, tanto los aniones como los cationes básicos con relaciones de carga respecto al tamaño grande experimentan reacciones de hidrólisis que pueden aumentar en forma significativa las solubilidades de sus sales. Por ejemplo, el CaCO_3 contiene el ion básico carbonato ($K_b = 1.8 \times 10^{-4}$), el cual se hidroliza en agua: $\text{CO}_3^{2-}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(ac) + \text{OH}^-(ac)$. Si consideramos tanto el efecto de las interacciones entre los iones de la disolución y el efecto de los equilibrios simultáneos de solubilidad e hidrólisis, calculamos una solubilidad de 1.4×10^{-4} mol/L, que está de acuerdo con el valor medido.

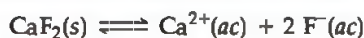
Por último, en general asumimos que los compuestos iónicos se disocian por completo en sus iones componentes cuando se disuelven. Esta suposición no siempre es válida. Por ejemplo, cuando el MgF_2 se disuelve produce no sólo iones Mg^{2+} y F^- , sino también iones MgF^+ en disolución. Entonces, vemos que calcular la solubilidad a partir de la K_{ps} puede ser más complicado de lo que parece a primera vista y requiere un conocimiento considerable de los equilibrios que se establecen en la disolución.

17.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD

La solubilidad de una sustancia se ve influida no sólo por la temperatura sino también por la presencia de otros solutos. Por ejemplo, la presencia de un ácido puede tener una influencia importante en la solubilidad de una sustancia. En la sección 17.4 consideramos la disolución de compuestos iónicos en agua pura. En esta sección analizaremos tres factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos: (1) la presencia de iones comunes; (2) el pH de la disolución, y (3) la presencia de agentes complejantes. También analizaremos el fenómeno del anfoterismo, el cual se relaciona con los efectos del pH y de los agentes complejantes.

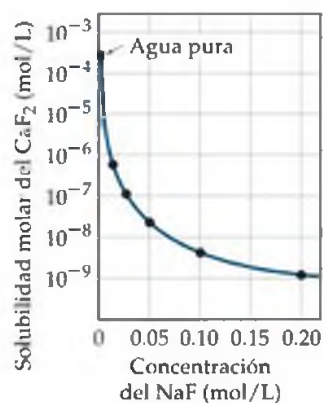
Efecto del ion común

La presencia de $\text{Ca}^{2+}(ac)$ o $\text{F}^-(ac)$ en una disolución reduce la solubilidad del CaF_2 , desplazando hacia la izquierda el equilibrio de solubilidad del CaF_2 .



La adición de Ca^{2+} o F^- desplaza el equilibrio y reduce la solubilidad

Esta reducción en la solubilidad es otra aplicación del efecto del ion común. **∞ (Sección 17.1)** En general, la solubilidad de una sal ligeramente soluble (o poco soluble), disminuye con la presencia de un segundo soluto que proporciona un ion común. La figura 17.15 muestra cómo disminuye la solubilidad del CaF_2 conforme se agrega NaF a la disolución. El Ejercicio resuelto 17.12 muestra cómo utilizar la K_{ps} para calcular la solubilidad de una sal ligeramente soluble en presencia de un ion común.



▲ Figura 17.15 Efecto del ion común. La forma en que la concentración del NaF influye en la solubilidad del CaF_2 demuestra el efecto del ion común. Observe que la solubilidad del CaF_2 está en una escala logarítmica.

EJERCICIO RESUELTO 17.12 Cálculo del efecto del ion común sobre la solubilidad

Calcule la solubilidad molar del CaF_2 a 25 °C en una disolución de (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.010 M, (b) NaF 0.010 M.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la solubilidad del CaF_2 en presencia de dos electrolitos fuertes, cada uno de los cuales contiene un ion común con el CaF_2 . En (a) el ion común es Ca^{2+} , y el NO_3^- es un ion espectador. En (b) el ion común es F^- , y el Na^+ es un ion espectador.

Estrategia: Como el compuesto ligeramente soluble es CaF_2 , debemos utilizar la K_{ps} de este compuesto, la cual está disponible en el apéndice D.

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

El valor de K_{ps} no cambia con la presencia de solutos adicionales. Sin embargo, debido al efecto del ion común, la solubilidad de la sal disminuirá con la presencia de los iones comunes. De nuevo podemos utilizar nuestras técnicas de equilibrio estándar; comenzamos con la ecuación de la disolución del CaF_2 , luego elaboramos una tabla con las concentraciones inicial y de equilibrio, y por último utilizamos la expresión de la K_{ps} para determinar la concentración del ion que sólo proviene del CaF_2 .

Resolución: (a) En este caso, la concentración inicial de Ca^{2+} es 0.010 M, debido al $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ disuelto:

	$\text{CaF}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	+	$2 \text{F}^-(\text{ac})$
Inicial	—		0.010 M		0
Cambio	—		+x M		+2x M
Equilibrio	—		(0.010 + x) M		2x M

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la expresión del producto de solubilidad, tenemos

$$K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (0.010 + x)(2x)^2$$

Éste sería un problema difícil de resolver con exactitud, pero por fortuna es posible simplificar bastante las cosas. Incluso sin el efecto del ion común, la solubilidad del CaF_2 es muy pequeña (2.1×10^{-4} M). Así, asumimos que la concentración de Ca^{2+} 0.010 M proveniente del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es mucho mayor que la concentración pequeña adicional que resulta de la solubilidad del CaF_2 ; es decir, x es pequeña comparada con 0.010 M, y $0.010 + x \approx 0.010$. Entonces tenemos

$$\begin{aligned} 3.9 \times 10^{-11} &= (0.010)(2x)^2 \\ x^2 &= \frac{3.9 \times 10^{-11}}{4(0.010)} = 9.8 \times 10^{-10} \\ x &= \sqrt{9.8 \times 10^{-10}} = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

El valor tan pequeño de x valida la suposición que hicimos para simplificar. Nuestro cálculo indica que 3.1×10^{-5} mol de CaF_2 sólido se disuelve por cada litro de disolución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.010 M.

(b) En este caso el ion común es F^- , y en el equilibrio tenemos

$$[\text{Ca}^{2+}] = x \quad \text{y} \quad [\text{F}^-] = 0.010 + 2x$$

Suponiendo que 2x es muy pequeña comparada con 0.010 M (es decir, $0.010 + 2x \approx 0.010$), tenemos

$$\begin{aligned} 3.9 \times 10^{-11} &= x(0.010)^2 \\ x &= \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(0.010)^2} = 3.9 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

Así, deben disolverse 3.9×10^{-7} mol de CaF_2 sólido por litro de disolución de NaF 0.010 M.

Comentario: La solubilidad molar del CaF_2 en agua pura es 2.1×10^{-4} M (Ejercicio resuelto 17.11). En comparación, nuestros cálculos anteriores muestran que la solubilidad del CaF_2 en presencia del ion Ca^{2+} 0.010 M es 3.1×10^{-5} M, y en presencia del ion F^- 0.010 M es 3.9×10^{-7} M. Entonces, la adición de Ca^{2+} o F^- a una disolución de CaF_2 disminuye la solubilidad. Sin embargo, el efecto del F^- sobre la solubilidad es más pronunciado que el del Ca^{2+} , ya que $[\text{F}^-]$ aparece elevada a la segunda potencia en la expresión de la K_{ps} del CaF_2 , mientras que la concentración de Ca^{2+} aparece elevada a la primera potencia.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El valor de la K_{ps} para el hidróxido de manganeso(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$, es 1.6×10^{-13} . Calcule la solubilidad molar del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en una disolución que contiene NaOH 0.020 M.

Respuesta: 4.0×10^{-10} M.

Solubilidad y pH

El pH de una disolución afectará la solubilidad de cualquier sustancia cuyo anión sea básico. Por ejemplo, considere al $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cuyo equilibrio de solubilidad es



Una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiene un pH calculado de 10.52 y contiene $[\text{Mg}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$. Ahora suponga que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido se equilibra con una disolución amortiguadora hasta un pH más ácido de 9.0. Por lo tanto, el pOH es 5.0, y $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5}$. Sustituyendo este valor de $[\text{OH}^-]$ en la expresión del producto de solubilidad, tenemos

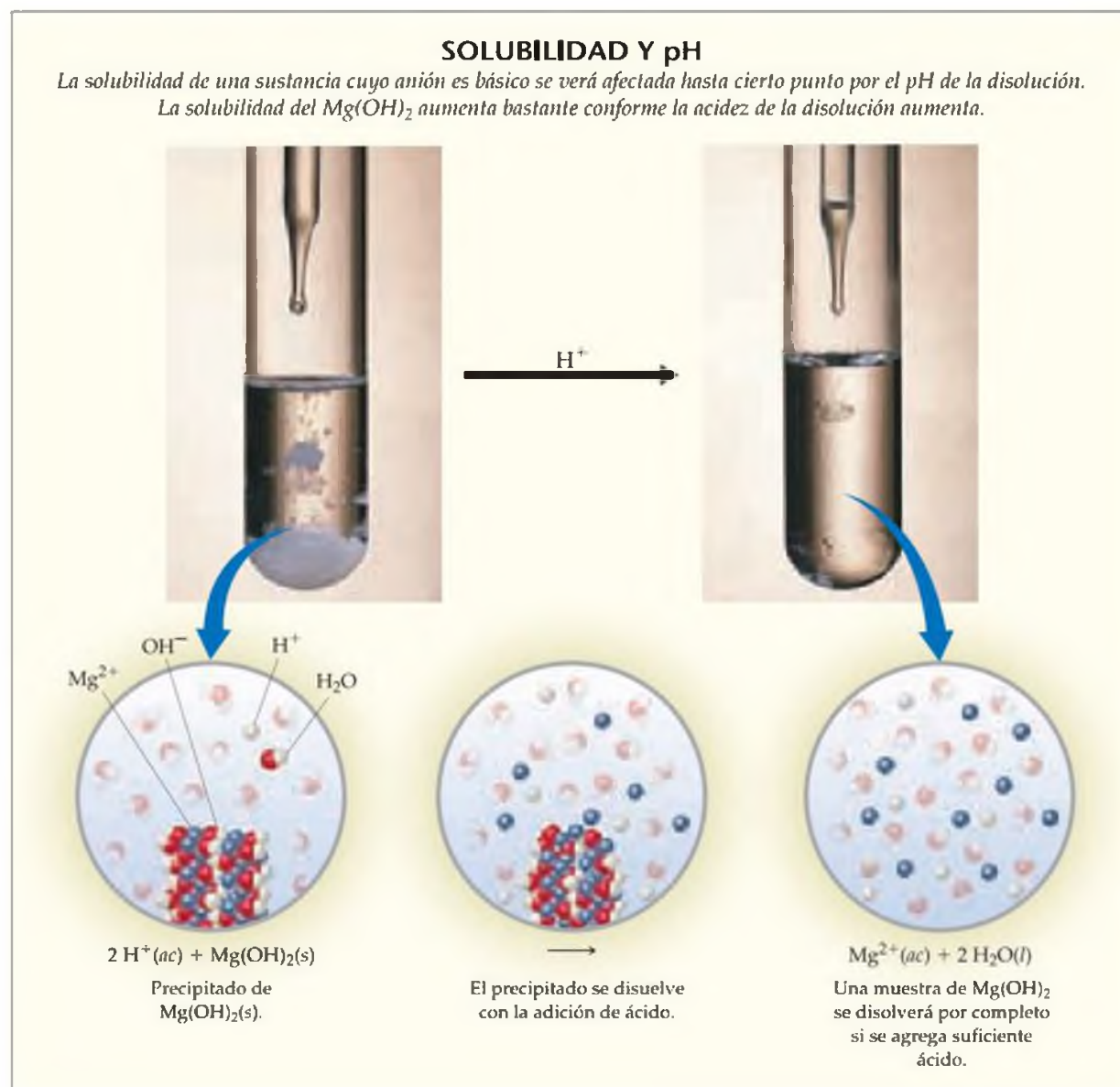
$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}](1.0 \times 10^{-5})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

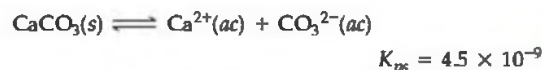
$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.0 \times 10^{-5})^2} = 0.18 \text{ M}$$

Entonces, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se disuelve en la disolución hasta que $[\text{Mg}^{2+}] = 0.18 \text{ M}$. Es evidente que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es muy soluble en esta disolución. Si la concentración de OH^- se redujera todavía más haciendo más ácida la disolución, la concentración de Mg^{2+} tendría que aumentar para mantener la condición de equilibrio. Por lo tanto, una muestra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se disolvería por completo si se agregara suficiente ácido (Figura 17.16 ▼).

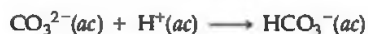
▼ **Figura 17.16 Disolución de un precipitado en ácido.** Un precipitado blanco de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ en contacto con su disolución saturada se encuentra en el tubo de ensayo de la izquierda. El gotero colocado arriba de la superficie de la disolución contiene ácido clorhídrico (hemos omitido los aniones que acompañan al ácido para simplificar el dibujo).



Una de las causas principales de los hundimientos es la disolución de la piedra caliza, que es carbonato de calcio, por la acción del agua subterránea. Aunque el CaCO_3 tiene una constante del producto de solubilidad relativamente pequeña, es muy soluble en presencia de un ácido.



El agua de lluvia es ácida por naturaleza, con un intervalo de pH de 5 a 6 y se puede volver más ácida cuando entra en contacto con materia vegetal en descomposición. Como el ion carbonato es la base conjugada del ácido débil, el ion carbonato ácido (HCO_3^-) se combina fácilmente con el ion hidrógeno.



El consumo del ion carbonato desplaza el equilibrio de la disolución hacia la derecha y aumenta la solubilidad del CaCO_3 . Esto puede tener enormes consecuencias en áreas donde el terreno consiste en una roca firme porosa de carbonato de calcio cubierta de una capa relativamente fina de arcilla y/o tierra. Cuando el agua ácida se filtra a través de la piedra caliza y la disuelve gradualmente, forma vacíos subterráneos. Se produce un hundimiento cuando la roca firme restante ya no puede soportar la capa superior de suelo, y colapsa hacia la cavidad subterránea [Figura 17.17 ▶]. La súbita formación de grandes hundimientos repre-

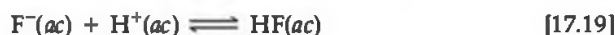
senta una grave amenaza para la vida y las construcciones. La existencia de hundimientos profundos también aumenta el riesgo de la contaminación del acuífero.



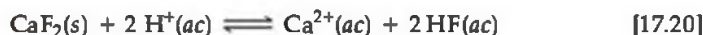
▲ **Figura 17.17 Formación de hundimientos.** Se forma un vacío subterráneo conforme la piedra caliza, $\text{CaCO}_3(s)$, se disuelve. El colapso del terreno superior en una cavidad subterránea ocasiona la formación de un hundimiento. El gran hundimiento que aparece en esta fotografía ocurrió en Orlando, Florida y destruyó varias casas y parte de una vía rápida.

La solubilidad de casi cualquier compuesto iónico es afectada si la disolución es lo suficientemente ácida o básica. Sin embargo, los efectos sólo son muy notorios cuando uno o los dos iones involucrados son al menos moderadamente ácidos o básicos. Los hidróxidos metálicos, como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, son ejemplos de compuestos que contienen un ion muy básico, el ion hidróxido.

En general, si un compuesto contiene un anión básico (es decir, el anión de un ácido débil), su solubilidad aumentará conforme la disolución se vuelva más ácida. Como hemos visto, la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumenta bastante conforme la acidez de la disolución aumenta. La solubilidad del CaF_2 aumenta conforme la disolución se vuelve más ácida, también porque el ion F^- es una base débil; es la base conjugada del ácido débil HF. Como resultado, el equilibrio de solubilidad del CaF_2 se desplaza hacia la derecha conforme se reduce la concentración de los iones F^- mediante la protonación para formar HF. Así, el proceso de disolución puede expresarse en términos de dos reacciones consecutivas:

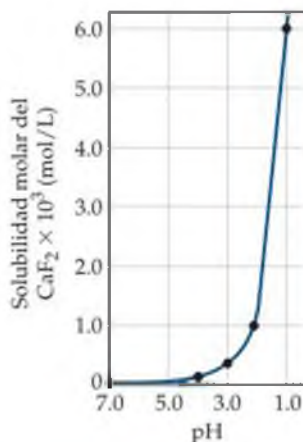


La ecuación del proceso general es



La figura 17.18 ◀ muestra cómo cambia la solubilidad del CaF_2 con el pH.

Otras sales que contienen aniones básicos, como el CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- o S^{2-} , se comportan de forma similar. Estos ejemplos ilustran una regla general: la solubilidad de las sales ligeramente solubles que contienen aniones básicos aumenta conforme aumenta $[\text{H}^+]$ (conforme baja el pH). Entre más básico es el anión, mayor es la influencia del pH sobre la solubilidad. Las sales con aniones de basicidad despreciable (los aniones de ácidos fuertes) no se ven afectados por los cambios de pH.



▲ **Figura 17.18 Efecto del pH sobre la solubilidad del CaF_2 .** La solubilidad aumenta conforme la disolución se vuelve más ácida (pH más bajo). Observe que la escala vertical se ha multiplicado por 10^3 .

■ EJERCICIO RESUELTO 17.13 | Predicción del efecto del ácido sobre la solubilidad

¿Cuál de las siguientes sustancias será más soluble en una disolución ácida que en una disolución básica: (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, (b) $\text{CaCO}_3(\text{s})$, (c) $\text{BaF}_2(\text{s})$, (d) $\text{AgCl}(\text{s})$?

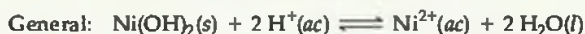
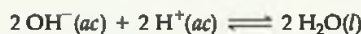
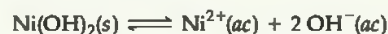
SOLUCIÓN

Análisis: El problema presenta cuatro sales ligeramente solubles y se nos pide determinar cuál será más soluble a un pH bajo que a un pH elevado.

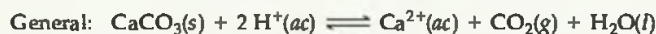
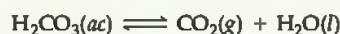
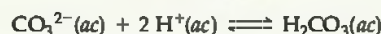
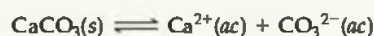
Estrategia: Los compuestos iónicos que se disocian para producir un anión básico serán más solubles en disoluciones ácidas.

Resolución:

(a) El $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ será más soluble en una disolución ácida debido a la basicidad del OH^- ; el ion H^+ reacciona con el ion OH^- para formar agua.

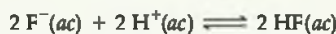
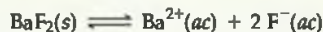


(b) Asimismo, el $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se disuelve en disoluciones ácidas debido a que el CO_3^{2-} es un anión básico.



La reacción entre el CO_3^{2-} y el H^+ ocurre en etapas; primero formando HCO_3^- . El H_2CO_3 se forma en cantidades apreciables sólo cuando la concentración de H^+ es lo suficientemente alta.

(c) La solubilidad del BaF_2 también aumenta cuando el pH disminuye, ya que el F^- es un anión básico.



(d) La solubilidad del AgCl no se ve afectada por los cambios de pH, ya que el Cl^- es el anión de un ácido fuerte y por lo tanto tiene una basicidad despreciable.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de los siguientes compuestos de cobre(II) con ácido: (a) CuS , (b) $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

Respuestas: (a) $\text{CuS}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{HS}^-(\text{ac})$

(b) $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{HN}_3(\text{ac})$.

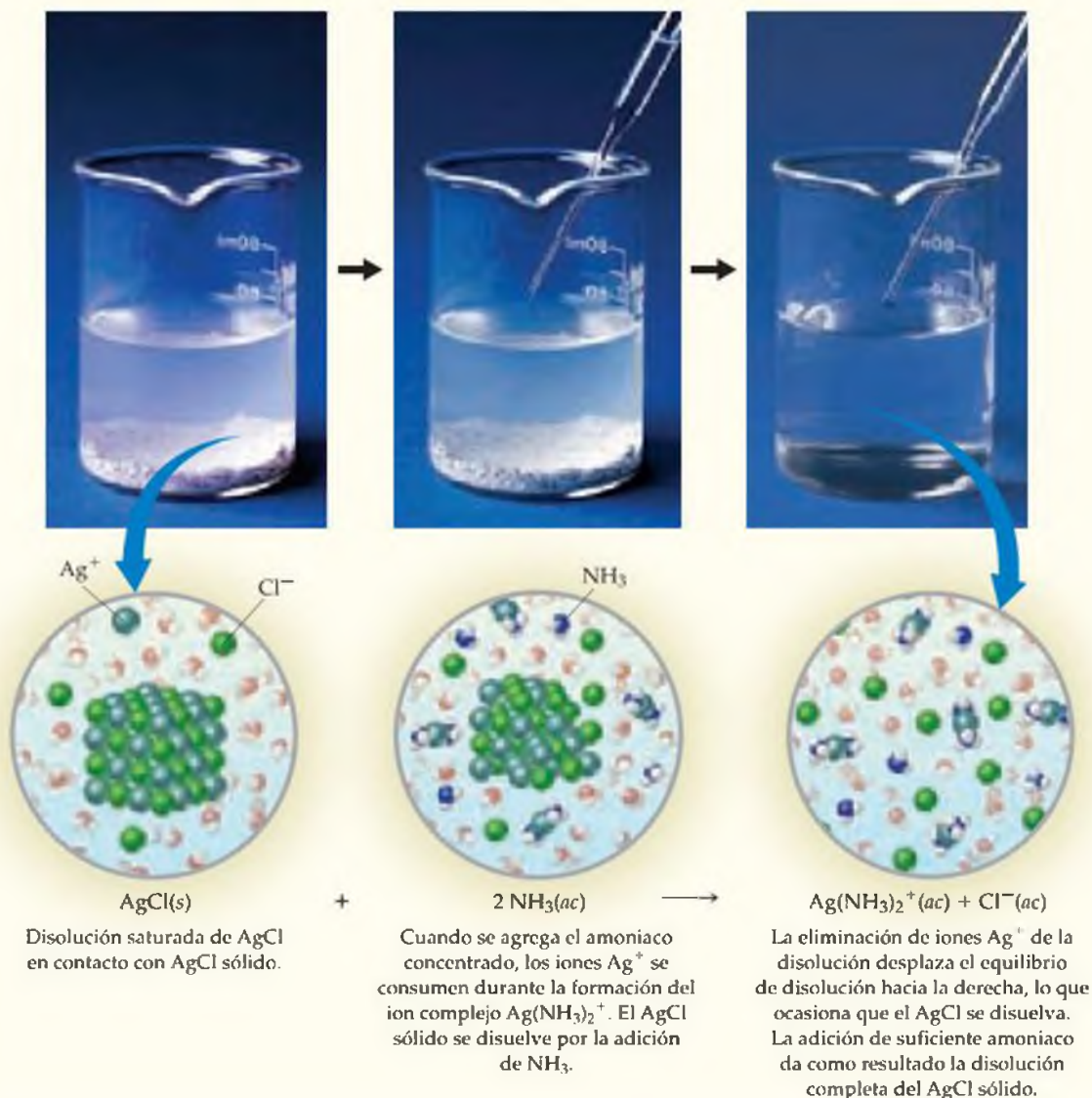
Formación de iones complejos

Una propiedad característica de los iones metálicos es su capacidad de actuar como ácidos de Lewis o como aceptores de pares de electrones, ante las moléculas de agua, las cuales actúan como bases de Lewis o donadores de pares de electrones. (Sección 16.11) Las bases de Lewis distintas al agua también pueden actuar con iones metálicos, en particular con iones de metales de transición. Tales interacciones pueden afectar mucho la solubilidad de una sal metálica. Por ejemplo, el AgCl , el cual tiene una $K_{\text{ps}} = 1.8 \times 10^{-10}$, se disolverá en presencia de amoníaco acuoso, debido a que el Ag^+ interactúa con la base de Lewis NH_3 , como muestra la figura 17.19 ▼. Este proceso puede visualizarse como la suma de dos reacciones, la disolución de AgCl y la interacción ácido-base de Lewis entre Ag^+ y NH_3 .



FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS

Las bases de Lewis pueden interactuar con iones metálicos, en particular con iones de metales de transición, los cuales pueden influir bastante en la solubilidad de una sal metálica. Por ejemplo, el AgCl se disolverá en presencia de amoníaco acuoso, debido a que el Ag^+ interactúa con la base de Lewis NH_3 .



▲ Figura 17.19 Uso de $\text{NH}_3(ac)$ para disolver $\text{AgCl}(s)$.

La presencia de NH_3 desplaza la reacción, la disolución de AgCl , hacia la derecha, conforme se consume el $\text{Ag}^+(ac)$ para formar $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

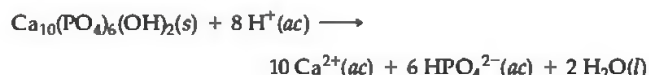
Para que una base de Lewis como el NH_3 aumente la solubilidad de una sal metálica, debe poder interactuar con más fuerza que el agua con el ion metálico. El NH_3 debe desplazar a las moléculas de H_2O de solvatación (Secciones 13.1 y 16.11) para formar $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:



La química y la vida

CARIES DENTAL Y FLUORACIÓN

El esmalte dental consiste principalmente de un mineral llamado hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(s)$. Es la sustancia más dura del cuerpo. Las caries dentales son ocasionadas cuando los ácidos disuelven el esmalte dental.



Los iones Ca^{2+} y HPO_4^{2-} resultantes salen del esmalte dental por difusión y son arrastrados por la saliva. Los ácidos que atacan a la hidroxiapatita se forman por la acción de bacterias específicas de los azúcares y otros carbohidratos presentes en la placa que se adhiere a los dientes.

El ion fluoruro, presente en el agua potable, en la pasta dental y en otras fuentes, puede reaccionar con la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Este mineral, en el que el F^- ha reemplazado al OH^- , es mucho más resistente ante un ataque

ácido, ya que el ion fluoruro es una base de Brønsted-Lowry mucho más débil que el ion hidróxido.

Como el ion fluoruro es muy eficaz para prevenir las caries, en muchos lugares se le adiciona al suministro público de agua para que tenga una concentración de 1 mg/L (1 ppm). El compuesto adicionado puede ser NaF o Na_2SiF_6 . Este último reacciona con el agua para liberar iones fluoruro mediante la siguiente reacción:



Aproximadamente el 80% de todas las pastas dentales que en la actualidad se venden en Estados Unidos contienen compuestos de fluoruro, por lo general a un nivel de 0.1% en masa de fluoruro. Los compuestos más comunes de las pastas dentales son el fluoruro de sodio (NaF), monofluorofosfato de sodio ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) y fluoruro de estaño (SnF_2).

Ejercicio relacionado: 17.110.

El conjunto formado por un ion metálico y las bases de Lewis enlazadas a éste, como el $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, se les conoce como **iones complejos**. La estabilidad de un ion complejo en disolución acuosa puede considerarse en función de la magnitud de la constante de equilibrio de su formación a partir del ion metálico hidratado. Por ejemplo, la constante de equilibrio para la formación de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (Ecuación 17.24) es 1.7×10^7 :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.7 \times 10^7 \quad [17.25]$$

La constante de equilibrio para este tipo de reacción se conoce como **constante de formación**, K_f . La tabla 17.1 ▼ presenta las constantes de formación de diversos iones complejos.

TABLA 17.1 ■ Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a 25 °C

Ion complejo	K_f	Ecuación de equilibrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.7×10^7	$\text{Ag}^+(ac) + 2 \text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(ac)$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1×10^{21}	$\text{Ag}^+(ac) + 2 \text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(ac)$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2.9×10^{13}	$\text{Ag}^+(ac) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(ac)$
CdBr_4^{2-}	5×10^3	$\text{Cd}^{2+}(ac) + 4 \text{Br}^-(ac) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(ac)$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8×10^{29}	$\text{Cr}^{3+}(ac) + 4 \text{OH}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(ac)$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	1×10^3	$\text{Co}^{2+}(ac) + 4 \text{SCN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(ac)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 4 \text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(ac)$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1×10^{25}	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 4 \text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(ac)$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1.2×10^9	$\text{Ni}^{2+}(ac) + 6 \text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(ac)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{35}	$\text{Fe}^{2+}(ac) + 6 \text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(ac)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{42}	$\text{Fe}^{3+}(ac) + 6 \text{CN}^-(ac) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(ac)$

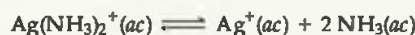
■ EJERCICIO RESUELTO 17.14 Evaluación de un equilibrio que involucra a un ion complejo

Calcule la concentración de Ag^+ presente en una disolución en equilibrio cuando se agrega amoníaco concentrado a la disolución de AgNO_3 0.010 M para dar una concentración de equilibrio de $[\text{NH}_3] = 0.20$ M. Ignore el cambio de volumen pequeño que ocurre cuando se agrega el NH_3 .

SOLUCIÓN

Análisis: Cuando se agrega $\text{NH}_3(\text{ac})$ a $\text{Ag}^+(\text{ac})$, ocurre una reacción que forma $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, como muestra la ecuación 17.22. Se nos pide determinar qué concentración de $\text{Ag}^+(\text{ac})$ queda sin combinarse cuando la concentración de NH_3 llega a 0.20 M en una disolución originalmente de AgNO_3 0.010 M.

Estrategia: Primero asumimos que el AgNO_3 está disociado por completo, lo que da Ag^+ 0.010 M. Como la K_f para la formación de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es muy grande, asumimos que casi todo el Ag^+ se convierte en $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, y abordamos el problema como si nos interesara la disociación del $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en lugar de su formación. Para simplificar este método, tendremos que invertir la ecuación para representar la formación de Ag^+ y NH_3 a partir de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y también para hacer el cambio correspondiente a la constante de equilibrio.



$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{1.7 \times 10^7} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Resolución: Si en un principio $[\text{Ag}^+]$ es 0.010 M, entonces $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ será 0.010 M después de la adición de NH_3 . Ahora elaboramos una tabla para resolver este problema de equilibrio. Observe que la concentración de NH_3 dada en el problema es una concentración de *equilibrio* más que una concentración inicial.

	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+(\text{ac})$	+	$2 \text{NH}_3(\text{ac})$
Inicial	0.010 M		0 M		
Cambio	-x M		+x M		
Equilibrio	0.010 - x M		x M		0.20 M

Como la concentración de Ag^+ es muy pequeña, podemos ignorar x en comparación con 0.010. Entonces, $0.010 - x \approx 0.010$ M. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio para la disociación de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, obtenemos

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{(x)(0.20)^2}{0.010} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Al despejar x , obtenemos $x = 1.5 \times 10^{-8}$ M = $[\text{Ag}^+]$. Así, la formación del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ reduce drásticamente la concentración del ion Ag^+ libre en la disolución.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

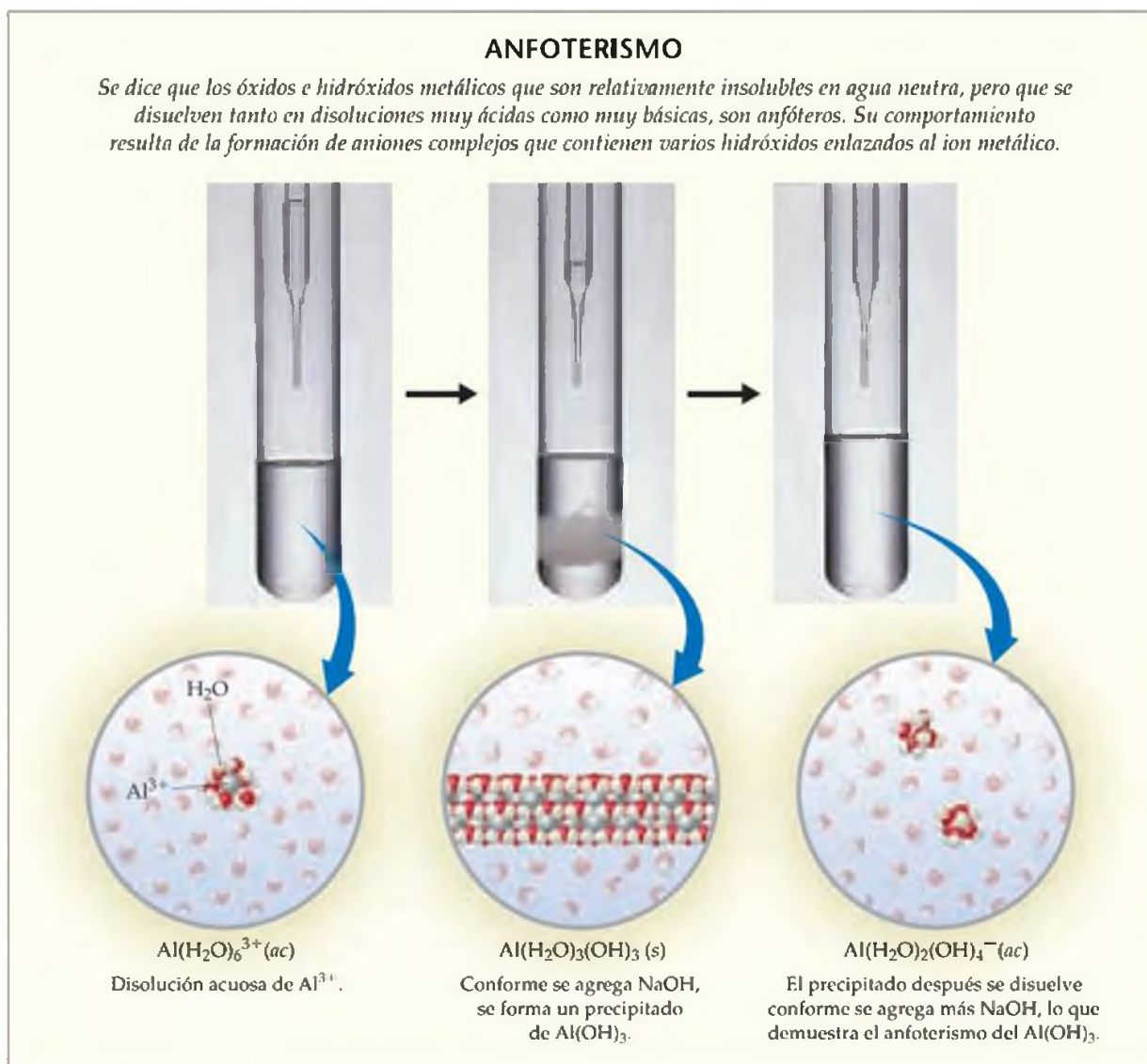
Calcule $[\text{Cr}^{3+}]$ en equilibrio con $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ cuando se disuelve 0.010 mol de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en un litro de una disolución amortiguadora de pH 10.0.

Respuesta: 1×10^{-16} M.

La regla general es que la solubilidad de las sales metálicas aumenta en presencia de bases de Lewis adecuadas, como NH_3 , CN^- o OH^- , si el metal forma un complejo con la base. La capacidad de los iones metálicos para formar complejos es un aspecto extremadamente importante de su química. En el capítulo 24 analizaremos con mucho más detalle a los iones complejos. En ese capítulo y otros veremos aplicaciones de los iones complejos en áreas tales como la bioquímica, metalurgia y fotografía.

Anfoterismo

Algunos óxidos metálicos e hidróxidos que son relativamente insolubles en agua neutra se disuelven en disoluciones muy ácidas y básicas. Estas sustancias son solubles en ácidos y bases fuertes debido a que ellos mismos son capaces de compor-



▲ **Figura 17.20 Anfoterismo.**

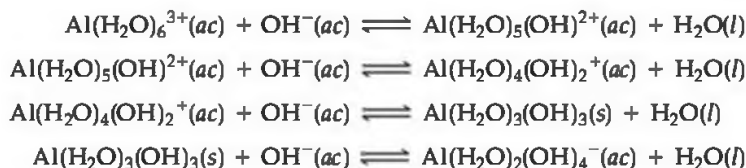
tarse como un ácido o una base; son **óxidos e hidróxidos anfóteros**. Los óxidos e hidróxidos anfóteros incluyen a los formados con Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Sn^{2+} . Observe que el término **anfotérico** se aplica al comportamiento de óxidos e hidróxidos insolubles que pueden prepararse para disolverse en disoluciones ácidas o básicas. El término similar **anfiprótico** se relaciona de forma más general a cualquier molécula o ion que puede ganar o perder un protón.

Las especies anfotéricas se disuelven en disoluciones ácidas porque contienen aniones básicos. Sin embargo, lo que hace especiales a los óxidos e hidróxidos anfóteros es que también se disuelven en disoluciones muy básicas (Figura 17.20 ▲). Este comportamiento resulta de la formación de aniones complejos que contienen varios (generalmente cuatro) hidróxidos unidos al ion metálico.



El anfoterismo en general se explica a través del comportamiento de moléculas de agua que rodean al ion metálico y que están unidas a éste por interacciones ácido-base de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Por ejemplo, el $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$ se representa de manera más adecuada como $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{ac})$, debido a que hay seis moléculas de agua unidas al Al^{3+} en disolución acuosa. Recuerde que en la sección 16.11 vimos

que este ion hidratado es un ácido débil. A medida que se agrega una base fuerte, el $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ pierde protones por etapas y al final forma $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ neutro e insoluble en agua. Esta sustancia se disuelve después de eliminar un protón adicional para formar el anión $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Es posible eliminar protones adicionales, pero cada reacción sucesiva ocurre con menos facilidad que la anterior. Conforme la carga del ion se vuelve más negativa, cada vez es más difícil eliminar un protón con carga positiva. La adición de un ácido invierte estas reacciones. El protón se adiciona en etapas para convertir a los grupos OH^- en H_2O , y al final se vuelve a formar el $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. La práctica común es simplificar las ecuaciones de estas reacciones, excluyendo las moléculas de H_2O enlazadas. Entonces, en general escribimos Al^{3+} en lugar de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ en lugar de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en lugar de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$, y así sucesivamente.

El grado hasta el cual un hidróxido metálico insoluble reacciona con un ácido o base varía de acuerdo con el ion metálico particular involucrado. Muchos hidróxidos metálicos, como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, son capaces de disolverse en disoluciones ácidas pero no reaccionan con la base en exceso. Estos hidróxidos no son anfóteros.

La purificación de una mena de aluminio para la fabricación de aluminio metálico proporciona una aplicación interesante de la propiedad del anfoterismo. Como hemos visto, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es un anfótero, mientras que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no lo es. El aluminio está presente en grandes cantidades en forma del mineral *bauxita*, la cual es en esencia Al_2O_3 con moléculas de agua adicionales. La mena está contaminada con Fe_2O_3 como impureza. Cuando la bauxita se agrega a una disolución muy básica, el Al_2O_3 se disuelve debido a que el aluminio forma iones complejos, como el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Sin embargo, la impureza Fe_2O_3 no es anfótero y permanece como un sólido. La disolución se filtra y se elimina la impureza de hierro. Después el hidróxido de aluminio se precipita por la adición de un ácido. El hidróxido purificado recibe otros tratamientos y al final se obtiene aluminio metálico. [∞ \(Sección 23.3\)](#)



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipo de comportamiento caracteriza a un óxido o hidróxido anfótero?

17.6 PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN DE IONES

El equilibrio puede alcanzarse si comenzamos con las sustancias en cualquier lado de la ecuación química. El equilibrio entre $\text{BaSO}_4(\text{s})$, $\text{Ba}^{2+}(\text{ac})$ y $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ (Ecuación 17.15) puede alcanzarse comenzando con BaSO_4 sólido. También puede lograrse comenzando con disoluciones de sales que contienen Ba^{2+} y SO_4^{2-} , digamos BaCl_2 y Na_2SO_4 . Cuando estas dos disoluciones se mezclan, el BaSO_4 precipitará si el producto de las concentraciones de los iones iniciales, $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ es mayor que K_{ps} .

Antes explicamos el uso del cociente de reacción, Q , para determinar el sentido en que debe avanzar la reacción para llegar al equilibrio. [∞ \(Sección 15.6\)](#) Las posibles relaciones entre Q y K_{ps} se resumen de la siguiente forma:

- Si $Q > K_{ps}$, la precipitación ocurre hasta que $Q = K_{ps}$.
- Si $Q = K_{ps}$, existe el equilibrio (disolución saturada).
- Si $Q < K_{ps}$, el sólido se disuelve hasta que $Q = K_{ps}$.

EJERCICIO RESUELTO 17.15 | Cómo predecir si se formará un precipitado

¿Se formará un precipitado cuando se agrega 0.10 L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 0.40 L de Na_2SO_4 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar si se formará un precipitado cuando se combinan dos disoluciones de sales.

Estrategia: Debemos determinar las concentraciones de todos los iones justo después de la mezcla de las disoluciones, y comparar el valor del cociente de reacción, Q , con la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , para cualquier producto potencialmente insoluble. Los posibles productos de una metátesis son PbSO_4 y NaNO_3 . Las sales de sodio son muy solubles; sin embargo, el PbSO_4 tiene una K_{ps} de 6.3×10^{-7} (apéndice D, y precipitará si las concentraciones de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} son lo suficientemente elevadas para que Q exceda la K_{ps} de la sal.

Resolución: Cuando se mezclan las dos disoluciones, el volumen total se vuelve $0.10 \text{ L} + 0.40 \text{ L} = 0.50 \text{ L}$. El número de moles de Pb^{2+} en 0.10 L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ es

$$(0.10 \text{ L}) \left(8.0 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Por lo tanto, la concentración de Pb^{2+} en la mezcla de 0.50 L es

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.50 \text{ L}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El número de moles de SO_4^{2-} en 0.40 L de Na_2SO_4 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ es

$$(0.40 \text{ L}) \left(5.0 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por lo tanto, $[\text{SO}_4^{2-}]$ en la mezcla de 0.50 L es

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.50 \text{ L}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Entonces tenemos

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.6 \times 10^{-3})(4.0 \times 10^{-3}) = 6.4 \times 10^{-6}$$

Como $Q > K_{ps}$, el PbSO_4 precipitará.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Se formará un precipitado cuando 0.50 L de NaF $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ se mezclen con 0.010 L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$?

Respuesta: Sí, el CaF_2 precipitará debido a que $Q = 4.6 \times 10^{-8}$ es mayor que $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$.

Precipitación selectiva de iones

Los iones pueden separarse uno de otro de acuerdo con las solubilidades de sus sales. Considere una disolución que contiene tanto Ag^+ como Cu^{2+} . Si se agrega HCl a la disolución, el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) precipita, mientras que el Cu^{2+} permanece en la disolución debido a que el CuCl_2 es soluble. La separación de los iones en una disolución acuosa utilizando un reactivo que forma un precipitado con uno o con varios de los iones, se conoce como *precipitación selectiva*.

EJERCICIO RESUELTO 17.16 | Cálculo de concentraciones de iones por precipitación

Una disolución contiene Ag^+ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ y Pb^{2+} $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. Cuando se agrega Cl^- a la disolución, tanto el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) como el PbCl_2 ($K_{ps} = 1.7 \times 10^{-5}$) precipitan de la disolución. ¿Qué concentración de Cl^- se necesita para que comience la precipitación de cada sal? ¿Qué sal precipita primero?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la concentración de Cl^- necesaria para que comience la precipitación a partir de una disolución que contiene iones Ag^+ y Pb^{2+} , y predecir cuál cloruro metálico comenzará a precipitar primero.

Estrategia: Contamos con los valores de K_{ps} de los dos precipitados posibles. Utilizando esto y las concentraciones de los iones, podemos calcular qué concentración del ion Cl^- sería necesaria para comenzar la precipitación de cada uno. La sal que requiera la concentración más baja del ion Cl^- precipitará primero.

Resolución: En el caso del AgCl tenemos

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

Como la $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, la mayor concentración de Cl^- que puede estar presente sin ocasionar la precipitación del AgCl , puede calcularse a partir de la expresión de la K_{ps} :

$$K_{ps} = [1.0 \times 10^{-2}][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Cualquier exceso de Cl^- con respecto a esta concentración tan pequeña ocasionará que el AgCl precipite de la disolución. Si procedemos de forma similar para el PbCl_2 , tenemos

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5} \\ [2.0 \times 10^{-2}][\text{Cl}^-]^2 &= 1.7 \times 10^{-5} \\ [\text{Cl}^-]^2 &= \frac{1.7 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-2}} = 8.5 \times 10^{-4} \\ [\text{Cl}^-] &= \sqrt{8.5 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

De este modo, una concentración de Cl^- en exceso con respecto a $2.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ ocasionará que el PbCl_2 precipite.

Si comparamos las concentraciones de Cl^- requeridas para precipitar cada sal, vemos que conforme se agrega Cl^- a la disolución, el AgCl precipitará primero debido a que requiere una concentración mucho menor de Cl^- . Por lo tanto, el Ag^+ puede separarse del Pb^{2+} agregando lentamente Cl^- , por lo que $[\text{Cl}^-]$ está entre $1.8 \times 10^{-8} \text{ M}$ y $2.9 \times 10^{-2} \text{ M}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución consiste en $\text{Mg}^{2+} 0.050 \text{ M}$ y $\text{Cu}^{2+} 0.020 \text{ M}$. ¿Cuál de los iones precipitará primero cuando se agregue OH^- a la disolución? ¿Qué concentración de OH^- se necesita para comenzar la precipitación de cada catión? [$K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11}$ para el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y $K_{ps} = 4.8 \times 10^{-20}$ para el $\text{Cu}(\text{OH})_2$].

Respuesta: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipita primero. Éste comienza a precipitarse cuando $[\text{OH}^-]$ excede $1.5 \times 10^{-9} \text{ M}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comienza a precipitarse cuando $[\text{OH}^-]$ excede $1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$.

El ion sulfuro se utiliza con frecuencia para separar iones metálicos, debido a que las solubilidades de las sales de sulfuro abarcan un amplio intervalo y dependen en gran medida del pH de la disolución. Por ejemplo, el Cu^{2+} y Zn^{2+} pueden separarse mediante el burbujeo de H_2S gaseoso a través de una disolución acidificada. Como el CuS ($K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$) es menos soluble que el ZnS ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$), el CuS precipita de una disolución acidificada ($\text{pH} = 1$) mientras que el ZnS no lo hace (Figura 17.21 ♥):



PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE IONES

A la separación de iones de una disolución acuosa utilizando un reactivo que forme un precipitado con uno o varios de los iones se conoce como precipitación selectiva.

Adición de H_2S Eliminación de CuS y aumento de pH

Disolución que contiene $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ y $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$. Cuando se adiciona H_2S a una disolución con un pH mayor que 0.6, precipita el CuS . Después de eliminar el CuS , se aumenta el pH para permitir que precipite el ZnS .

▲ **Figura 17.21** Precipitación selectiva.

El CuS puede separarse de la disolución de Zn^{2+} por filtración. El CuS puede entonces disolverse utilizando una concentración elevada de H^+ , desplazando el equilibrio hacia la izquierda como se muestra en la ecuación 17.27.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué condiciones experimentales dejarán la concentración más pequeña de iones Cu^{2+} en la disolución de acuerdo con la ecuación 17.27?

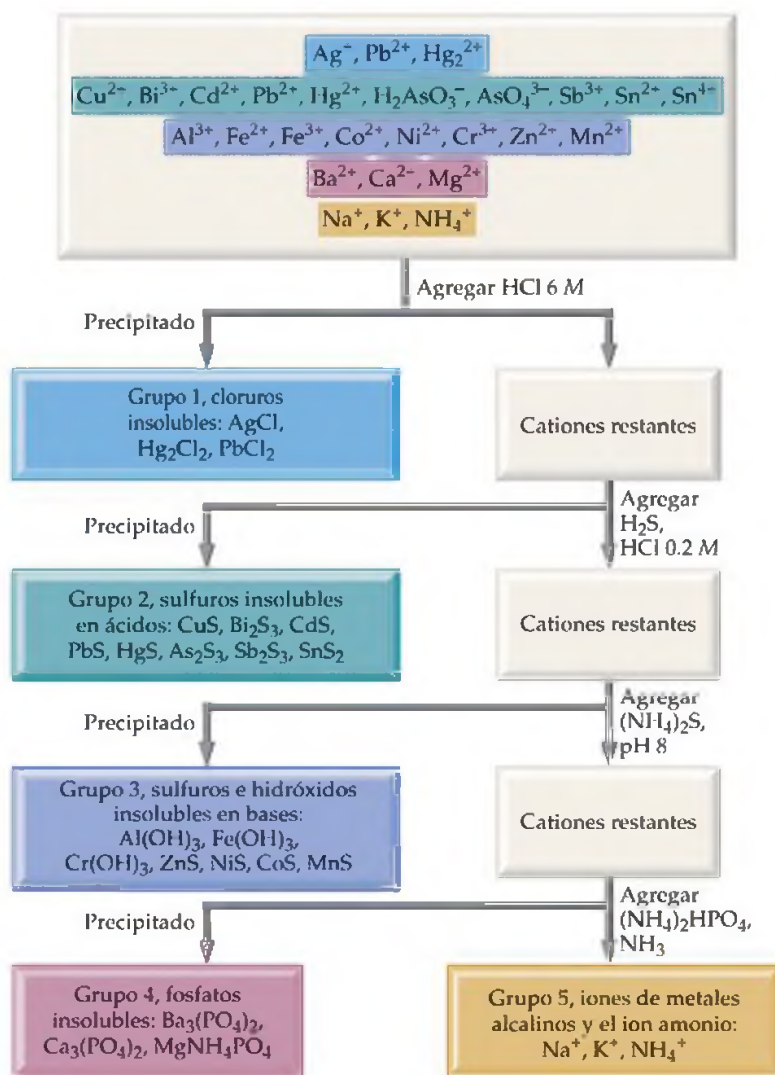
17.7 ANÁLISIS CUALITATIVO DE ELEMENTOS METÁLICOS

En este capítulo hemos visto varios ejemplos de equilibrios que involucran iones metálicos en disoluciones acuosas. En esta última sección veremos brevemente cómo podemos utilizar los equilibrios de solubilidad y la formación de iones complejos para detectar la presencia de iones metálicos específicos en una disolución. Antes del desarrollo de los instrumentos analíticos modernos, era necesario analizar las mezclas de metales en una muestra por medio de los llamados métodos químicos por vía húmeda. Por ejemplo, una muestra metálica que podía contener varios elementos metálicos se disolvió en una disolución ácida concentrada. Esta disolución luego fue probada de forma sistemática para evaluar la presencia de varios iones metálicos.

El **análisis cualitativo** determina únicamente la presencia o ausencia de un ion metálico en particular, mientras que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de una sustancia dada está presente. Los métodos por vía húmeda del análisis cualitativo se han vuelto menos importantes como medios de análisis. Sin embargo, con frecuencia se utilizan en programas de laboratorio de química general para ilustrar equilibrios, para enseñar las propiedades de iones metálicos comunes en disolución y para desarrollar habilidades de laboratorio. En general dichos análisis proceden en tres etapas: (1) los iones se separan en grupos amplios de acuerdo con las propiedades de solubilidad. (2) Los iones individuales de cada grupo después se separan disolviendo en forma selectiva los miembros del grupo. (3) Los iones entonces se identifican por medio de pruebas específicas.

Un esquema de uso general divide los cationes comunes en cinco grupos, como muestra la figura 17.22. El orden de adición de reactivos es importante. Las separaciones más selectivas, aquellas que involucran el número más pequeño de iones, se llevan a cabo primero. Las reacciones que se utilizan deben proceder casi hasta completarse, de tal forma que cualquier concentración de los cationes restantes en la disolución sea tan pequeña que no interfiera en pruebas posteriores. Veamos con más detalle cada uno de estos cinco grupos de cationes y analicemos brevemente la lógica que se utiliza en este esquema de análisis cualitativo.

1. **Cloruros insolubles:** de los iones metálicos comunes, sólo el Ag^+ , el Hg_2^{2+} y el Pb^{2+} forman cloruros insolubles. Por lo tanto, cuando se agrega HCl diluido a una mezcla de cationes, sólo precipitarán el AgCl, el Hg_2Cl_2 y el PbCl_2 , y quedarán los demás cationes en la disolución. La ausencia de un precipitado indica que la disolución inicial no contiene Ag^+ , Hg_2^{2+} o Pb^{2+} .



▲ **Figura 17.22 Análisis cualitativo.** Un diagrama de flujo que muestra la separación de cationes en grupos, como parte de un esquema común para la identificación de cationes.

2. *Sulfuros insolubles en ácidos:* después de que se han eliminado todos los cloruros insolubles, la disolución restante, ahora ácida, se trata con H_2S . Sólo pueden precipitar los sulfuros metálicos más insolubles, es decir, CuS , Bi_2S_3 , CdS , PbS , HgS , As_2S_3 , Sb_2S_3 y SnS_2 (en el apéndice D, observe los valores tan pequeños de la K_{ps} de algunos de estos sulfuros). Aquellos iones metálicos cuyos sulfuros son de cierta forma más solubles, por ejemplo, el ZnS o el NiS , permanecen en la disolución.
3. *Sulfuros e hidróxidos insolubles en bases:* después de que la disolución se filtra para eliminar cualquier sulfuro insoluble en ácido, la disolución restante se vuelve ligeramente básica y se agrega $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. En las disoluciones básicas la concentración de S^{2-} es mayor que en las disoluciones ácidas. Así, los productos iónicos para muchos de los sulfuros más solubles se forman para exceder sus valores de K_{ps} y que ocurra la precipitación. Los iones metálicos que precipitan en esta etapa son Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} (de hecho, los iones Al^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} no forman sulfuros insolubles; en cambio, precipitan como hidróxidos insolubles al mismo tiempo).
4. *Fosfatos insolubles:* en este punto, la disolución sólo contiene iones metálicos que pertenecen a los grupos 1A y 2A de la tabla periódica. Al agregar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a una disolución básica se precipitan los elementos Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} del grupo 2A, debido a que estos metales forman fosfatos insolubles.
5. *Los iones de metales alcalinos y NH_4^+ :* los iones que permanecen después de eliminar los fosfatos insolubles forman un grupo pequeño. Podemos evaluar la disolución original para cada ion de forma individual. Se puede utilizar una prueba a la flama para determinar la presencia de, por ejemplo, K^+ , ya que la flama se torna de un color violeta característico si hay K^+ presente.

PIÉNSELO UN POCO

Si se forma un precipitado después de la adición de HCl a una disolución acuosa, ¿a qué conclusiones llega sobre el contenido de la disolución?

Se necesitan separaciones y evaluaciones adicionales para determinar cuáles iones están presentes en cada uno de los grupos. Por ejemplo, considere los iones del grupo de los cloruros insolubles. El precipitado que contiene los cloruros metálicos se hierve en agua. El PbCl_2 es relativamente soluble en agua caliente, mientras que el AgCl y el Hg_2Cl_2 no lo son. La disolución caliente se filtra y al filtrado se le agrega una disolución de Na_2CrO_4 . Si hay Pb^{2+} presente, se forma un precipitado amarillo de PbCrO_4 . La prueba para el Ag^+ consiste en tratar al precipitado del cloruro metálico con amoníaco diluido.

Sólo el Ag^+ forma un complejo de amoníaco. Si en el precipitado hay AgCl , éste se disolverá en la disolución de amoníaco.



Después de tratarla con amoníaco, la disolución se filtra y el filtrado se vuelve ácido mediante la adición de ácido nítrico. El ácido nítrico elimina al amoníaco de la disolución mediante la formación de NH_4^+ y se libera el ion Ag^+ , el cual vuelve a formar el precipitado de AgCl .



Los análisis para iones individuales en los sulfuros insolubles en ácidos y bases son un poco más complejos, pero están involucrados los mismos principios generales. Los procedimientos detallados para realizar tales análisis aparecen en muchos manuales de laboratorio.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Una muestra de 1.25 L de HCl gaseoso a 21 °C y 0.950 atm es burbujado a través de 0.500 L de una disolución de NH_3 0.150 M. Calcule el pH de la disolución resultante asumiendo que todo el HCl se disuelve y que el volumen de la disolución permanece como 0.500 L.

SOLUCIÓN

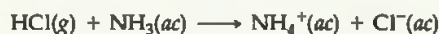
El número de moles de HCl gaseoso se calcula a partir de la ley del gas ideal.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.950 \text{ atm})(1.25 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(294 \text{ K})} = 0.0492 \text{ mol HCl}$$

El número de moles de NH_3 en la disolución está dado por el producto del volumen de la disolución y su concentración.

$$\text{Moles NH}_3 = (0.500 \text{ L})(0.150 \text{ mol NH}_3/\text{L}) = 0.0750 \text{ mol NH}_3$$

El ácido HCl y la base NH_3 reaccionan y transfieren un protón del HCl al NH_3 , produciendo iones NH_4^+ y Cl^- .



Para determinar el pH de la disolución, primero calculamos la cantidad de cada reactivo y cada producto presente al final de la reacción.



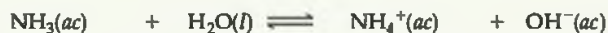
Antes de la adición	0.0492 mol	0 mol	0 mol	0 mol
Adición		0.0750 mol		
Después de la adición	0 mol	0.0258 mol	0.0492 mol	0.0492 mol

Entonces, la reacción produce una disolución que contiene una mezcla de NH_3 , NH_4^+ y Cl^- . El NH_3 es una base débil ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$), el NH_4^+ es su ácido conjugado y el Cl^- no es ácido ni básico. Como consecuencia, el pH depende de $[\text{NH}_3]$ y $[\text{NH}_4^+]$.

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.0258 \text{ mol NH}_3}{0.500 \text{ L disoln}} = 0.0516 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.0492 \text{ mol NH}_4^+}{0.500 \text{ L disoln}} = 0.0984 \text{ M}$$

Podemos calcular el pH utilizando la K_b del NH_3 o la K_a del NH_4^+ . Utilizando la expresión de K_b , tenemos



Inicial	0.0516 M	—	0.0984 M	0
Cambio	-x M	—	+x M	+x M
Equilibrio	(0.0516 - x) M	—	(0.0984 + x) M	x M

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0.0984 + x)(x)}{(0.0516 - x)} \approx \frac{(0.0984)x}{0.0516} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{OH}^-] = \frac{(0.0516)(1.8 \times 10^{-5})}{0.0984} = 9.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Así, el $\text{pOH} = -\log(9.4 \times 10^{-6}) = 5.03$ y el $\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 5.03 = 8.97$.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 17.1 En este capítulo consideramos varios tipos de equilibrios importantes que ocurren en disolución acuosa. Nuestro principal énfasis se ha centrado en los equilibrios ácido-base de las disoluciones que contienen dos o más solutos y en los equilibrios de solubilidad. La disociación de un ácido o base débil está representada por la presencia de un electrolito fuerte que proporciona un ion común al equilibrio. A este fenómeno se le conoce como **efecto del ion común**.

Sección 17.2 Un tipo particularmente importante de mezcla ácido-base es el de un par conjugado ácido-base débil. Tales mezclas funcionan como **disoluciones amortiguadoras (reguladoras)**. La adición de pequeñas cantidades de un ácido o base fuerte a una disolución amortiguadora ocasiona sólo cambios pequeños en el pH, debido a que la disolución amortiguadora reacciona con el ácido o base adicionado (las reacciones ácido fuerte-base fuerte, ácido fuerte-base débil y ácido débil-base fuerte proceden casi hasta completarse). Las disoluciones amortiguadoras en general se preparan a partir de un ácido débil y una sal de ese ácido o de una base débil y una sal de esa base. Dos características importantes de una disolución amortiguadora son su **capacidad amortiguadora** y su pH. El pH puede calcularse utilizando K_a o K_b . La relación entre pH, pK_a y las concentraciones de un ácido y su base conjugada puede expresarse mediante la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

Sección 17.3 La gráfica del pH de un ácido (o base) como una función del volumen de una base adicionada (o ácido) se conoce como **curva de titulación de pH**. Las curvas de titulación ayudan a seleccionar un indicador de pH adecuado para una titulación ácido-base. La curva de titulación ácido fuerte-base fuerte exhibe un gran cambio en el pH en la cercanía del punto de equivalencia; en el punto de equivalencia de esta titulación, el pH = 7. En el caso de las titulaciones ácido fuerte-base débil o ácido débil-base fuerte, el cambio de pH en la cercanía del punto de equivalencia no es tan grande. Además, el pH en el punto de equivalencia no es 7 en ninguno de estos casos. En cambio, es el pH de la disolución de la sal que resulta de la reacción de neutralización. Es posible calcular el pH en cualquier punto de la curva de titulación si primero consideramos los efectos de la reacción entre el ácido y la base sobre las concentraciones de la disolución, y después analizamos los equilibrios que involucran las especies de los solutos restantes.

Sección 17.4 El equilibrio entre un compuesto sólido y sus iones en disolución proporciona un ejemplo de equilibrio heterogéneo. La **constante del producto de solubilidad** (o

simplemente el **producto de solubilidad**), K_{ps} , es una constante de equilibrio que expresa de manera cuantitativa el grado de disolución de un compuesto. La K_{ps} puede utilizarse para calcular la solubilidad de un compuesto iónico, y la solubilidad puede utilizarse para calcular la K_{ps} .

Sección 17.5 Diversos factores experimentales, incluyendo la temperatura, afectan las solubilidades de los compuestos iónicos en agua. La solubilidad de un compuesto iónico ligeramente soluble disminuye por la presencia de un segundo soluto que proporciona un ion común (el efecto del ion común). La solubilidad de compuestos que contienen aniones básicos aumenta conforme la disolución se hace más ácida (a medida que el pH disminuye). Las sales con aniones de basicidad despreciable (aquellos aniones de ácidos fuertes) no se ven afectados por los cambios de pH.

La solubilidad de sales metálicas también es afectada por la presencia de ciertas bases de Lewis que reaccionan con iones metálicos para formar **iones complejos estables**. La formación de un ion complejo en disolución acuosa involucra el desplazamiento de moléculas de agua unidas al ion metálico originado por las bases de Lewis (como el NH_3 y el CN^-). El grado de formación de tales complejos se expresa de manera cuantitativa por medio de la **constante de formación del ion complejo**. Los **óxidos e hidróxidos anfóteros** son aquellos que son ligeramente solubles en agua pero que se disuelven si se les agrega un ácido o una base. Las reacciones ácido-base que involucran grupos OH^- o H_2O unidos a iones metálicos dan lugar al anfoterismo.

Sección 17.6 La comparación del producto iónico, Q , con el valor de la K_{ps} puede utilizarse para predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan disoluciones o si una sal ligeramente soluble se disolverá bajo diversas condiciones. Se forman precipitados cuando $Q > K_{ps}$. Los iones pueden separarse unos de otros, de acuerdo con las solubilidades de sus sales.

Sección 17.7 Los elementos metálicos presentan grandes diferencias en las solubilidades de sus sales, en su comportamiento ácido-base y en su tendencia a formar iones complejos. Estas diferencias pueden utilizarse para separar y detectar la presencia de iones metálicos en las mezclas. El **análisis cualitativo** determina la presencia o ausencia de especies en una muestra, mientras que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de cada especie está presente. El análisis cualitativo de los iones metálicos en disolución puede llevarse a cabo separando los iones en grupos de acuerdo con las reacciones de precipitación, y luego analizando cada grupo para separar e identificar los iones metálicos individuales.

HABILIDADES CLAVE

- Describir el efecto del ion común.
- Explicar cómo funciona una disolución amortiguadora.
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora.
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora después de la adición de cantidades pequeñas de un ácido fuerte o una base fuerte.
- Calcular el pH en cualquier punto de una titulación ácido-base de un ácido fuerte con una base fuerte.
- Calcular el pH en cualquier punto de una titulación de un ácido débil con una base fuerte o de una base débil con un ácido fuerte.
- Comprender las diferencias entre las curvas de titulación de un ácido fuerte con una base fuerte con aquellas en las que el ácido o la base es débil.
- Calcular la K_{ps} a partir de la solubilidad molar, y la solubilidad molar a partir de la K_{ps} .
- Calcular la solubilidad molar en presencia de un ion común.
- Predecir el efecto del pH sobre la solubilidad.
- Predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan disoluciones comparando el Q y la K_{ps} .
- Calcular las concentraciones de los iones necesarias para que comience la precipitación.
- Explicar el efecto de la formación de iones complejos sobre la solubilidad.

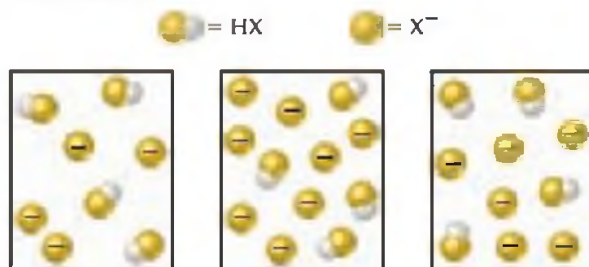
ECUACIONES CLAVE

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \quad [17.9]$$

Ecuación Henderson-Hasselbalch, utilizada para calcular el pH de una disolución amortiguadora a partir de las concentraciones de un par conjugado ácido-base

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 17.1** Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas que contienen un ácido débil, HX, y su base conjugada, X^- . No aparecen moléculas de agua ni cationes. ¿Qué disolución tiene el pH más elevado? Explique su respuesta. [Sección 17.1]



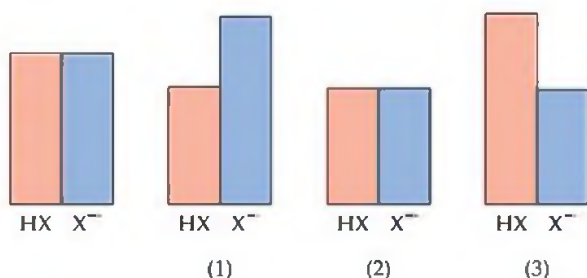
- 17.2** El vaso de precipitados de la derecha contiene una disolución de ácido acético 0.1 M con anaranjado de metilo como indicador. El vaso de precipitados de la izquierda contiene una mezcla de ácido acético 0.1 M y acetato de sodio 0.1 M

con anaranjado de metilo. (a) Utilizando la figura 16.7, estime el pH de cada disolución, y explique la diferencia. (b) ¿Cuál disolución es capaz de mantener mejor su pH cuando se agregan cantidades pequeñas de NaOH? Explique su respuesta. [Secciones 17.1 y 17.2]

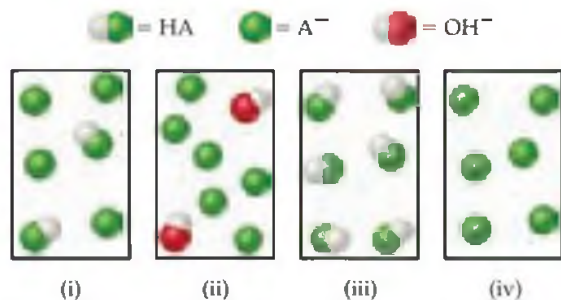


17.3 Una disolución amortiguadora contiene un ácido débil, HX y su base conjugada. El ácido débil tiene un pK_a de 4.5, y la disolución amortiguadora tiene un pH de 4.3. Sin realizar cálculos, prediga si $[HX] = [X^-]$, $[HX] > [X^-]$ o $[HX] < [X^-]$. Explique su respuesta. [Sección 17.2].

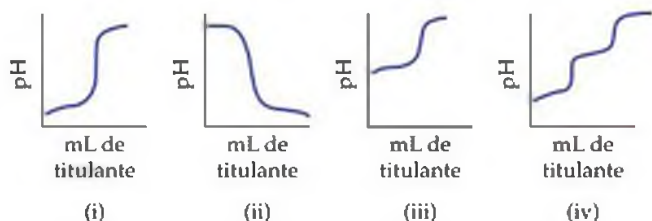
17.4 El dibujo de la izquierda representa a una disolución amortiguadora compuesta por concentraciones iguales de un ácido débil, HX y su base conjugada, X^- . Las alturas de las columnas son proporcionales a las concentraciones de los componentes de la disolución amortiguadora. (a) ¿Cuál de los tres dibujos, (1), (2) o (3), representa a la disolución amortiguadora después de la adición de un ácido fuerte? (b) ¿Cuál de los tres representa a la disolución amortiguadora después de la adición de una base fuerte? (c) ¿Cuál de los tres representa una situación que no puede darse a partir de la adición de un ácido o una base? [Sección 17.2]



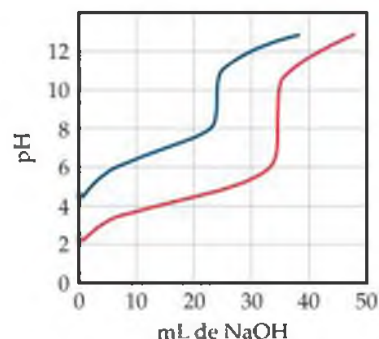
17.5 Los siguientes dibujos representan disoluciones en varias etapas de la titulación de un ácido débil, HA, con NaOH (por claridad omitimos los iones Na^+ y las moléculas de agua). ¿A qué región de la curva de titulación corresponde cada dibujo: (a) antes de la adición de NaOH, (b) después de la adición de NaOH pero antes del punto de equivalencia, (c) el punto de equivalencia, (d) después del punto de equivalencia? [Sección 17.3]



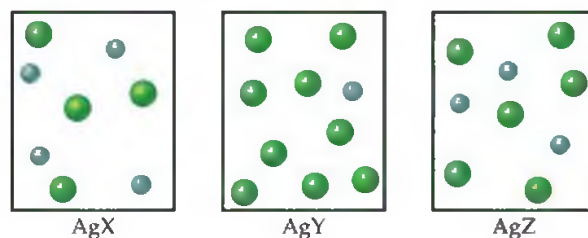
17.6 Relacione las siguientes descripciones de curvas de titulación con los diagramas: (a) un ácido fuerte añadido a una base fuerte, (b) una base fuerte añadida a un ácido débil, (c) una base fuerte añadida a un ácido fuerte, (d) una base fuerte añadida a un ácido poliprótico. [Sección 17.3]



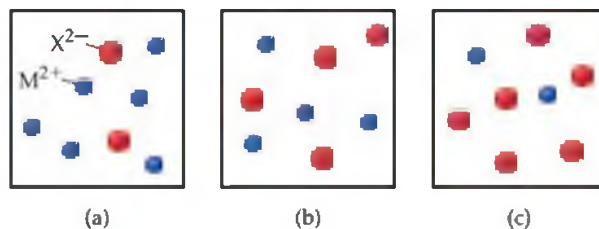
17.7 Se titulan volúmenes iguales de dos ácidos con NaOH 0.10 M, lo que da como resultado las dos curvas de titulación que aparecen en la siguiente figura. (a) ¿Qué curva corresponde a la disolución ácida más concentrada? (b) ¿Cuál corresponde al ácido con la K_a más grande? Explique su respuesta. [Sección 17.3]



17.8 Los siguientes dibujos representan las disoluciones saturadas de tres compuestos iónicos de plata, AgX, AgY y AgZ (los cationes Na^+ , los cuales también pueden estar presentes para equilibrar las cargas, no se muestran). ¿Cuál compuesto tiene la K_{ps} más pequeña? [Sección 17.4]

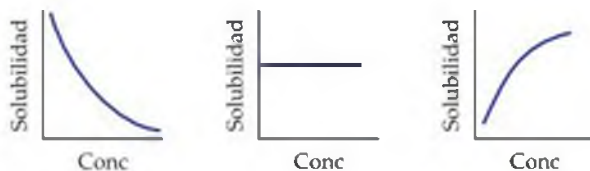


17.9 Las figuras de abajo representan a los iones de una disolución acuosa saturada del compuesto iónico ligeramente soluble MX: $MX(s) \rightleftharpoons M^{2+}(ac) + X^{2-}(ac)$. (Sólo se muestran los iones M^{2+} y X^{2-}). (a) ¿Qué figura representa una disolución que se preparó disolviendo MX en agua? (b) ¿Qué figura representa una disolución que se preparó disolviendo MX en una disolución que contiene Na_2X ? (c) Si X^{2-} es un anión básico, ¿qué figura representa una disolución saturada con el pH más bajo? (d) Si fuera a calcular la K_{ps} de MX, ¿obtendría el mismo valor en cada uno de los tres escenarios? ¿Por qué sí o por qué no? [Secciones 17.4 y 17.5].

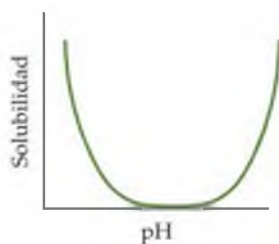


17.10 Las siguientes gráficas representan el comportamiento del $BaCO_3$ bajo diferentes condiciones. En cada caso, el eje vertical indica la solubilidad del $BaCO_3$ y el eje horizontal representa la concentración de algún otro reactivo. (a) ¿Qué gráfica representa lo que le ocurre a la solubilidad del

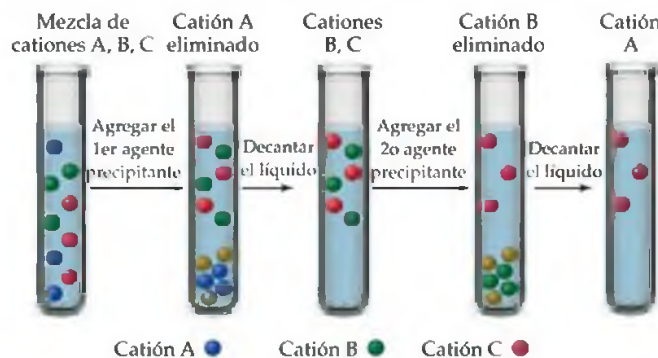
BaCO_3 cuando se le añade HNO_3 ? (b) ¿Qué gráfica representa lo que le ocurre a la solubilidad del BaCO_3 cuando se le agrega Na_2CO_3 ? (c) ¿Cuál representa lo que le ocurre a la solubilidad del BaCO_3 cuando se le agrega NaNO_3 ? [Sección 17.5]



- 17.11 ¿Cuál es el nombre dado al tipo de comportamiento que presenta un hidróxido metálico en esta gráfica? [Sección 17.5].



- 17.12 Se separan tres cationes, Ni^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+ utilizando dos agentes precipitantes distintos. De acuerdo con la figura 17.22, ¿cuáles son los dos agentes precipitantes que podrían utilizarse? Empleando estos agentes, indique cuál de los cationes es A, cuál es B y cuál es C. [Sección 17.7]



EJERCICIOS

El efecto del ion común

- 17.13 (a) ¿Cuál es el efecto del ion común? (b) Mencione un ejemplo de una sal que pueda disminuir la ionización del HNO_2 en disolución.
- 17.14 (a) Considere el equilibrio $\text{B}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HB}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$. Utilizando el principio de Le Châtelier, explique el efecto de la presencia de una sal de HB^+ sobre la ionización de B. (b) Mencione un ejemplo de una sal que puede disminuir la ionización del NH_3 en disolución.
- 17.15 Utilice la información del apéndice D para calcular el pH de (a) una disolución que es 0.060 M en propionato de potasio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$ o $\text{KC}_2\text{H}_5\text{O}_2$) y 0.085 M en ácido propiónico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ o $\text{HC}_2\text{H}_5\text{O}_2$); (b) una disolución que es 0.075 M en trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, y 0.10 M en cloruro de trimetilamonio, $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$; (c) una disolución que se preparó mezclando 50.0 mL de ácido acético 0.15 M y 50.0 mL de acetato de sodio 0.20 M.
- 17.16 Utilice la información del apéndice D para calcular el pH de (a) una disolución que es 0.150 M en formato de sodio (HCOONa) y 0.200 M en ácido fórmico (HCOOH); (b) una disolución que es 0.210 M en piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) y 0.350 M en cloruro de piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$); (c) una disolución que se prepara combinando 125 mL de ácido fluorhídrico 0.050 M con 50.0 mL de fluoruro de sodio 0.10 M.
- 17.17 (a) Calcule el porcentaje de ionización del ácido butanoico 0.0075 M ($K_a = 1.5 \times 10^{-5}$). (b) Calcule el porcentaje de ionización del ácido butanoico 0.0075 M en una disolución que contiene butanoato de sodio 0.085 M.
- 17.18 (a) Calcule el porcentaje de ionización del ácido láctico 0.085 M ($K_a = 1.4 \times 10^{-4}$). (b) Calcule el porcentaje de ionización del ácido láctico 0.095 M en una disolución que contiene lactato de sodio 0.0075 M.

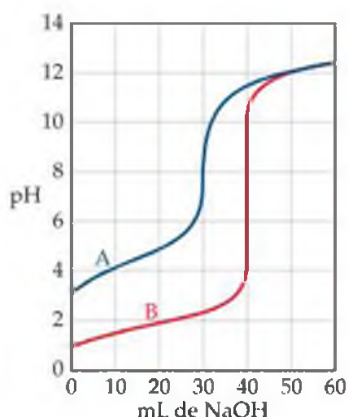
Disoluciones amortiguadoras

- 17.19 Explique por qué una mezcla de CH_3COOH y CH_3COONa puede actuar como una disolución amortiguadora, mientras que una mezcla de HCl y NaCl no puede hacerlo.
- 17.20 Explique por qué una mezcla que se forma mezclando 100 mL de CH_3COOH 0.100 M y 50 mL de NaOH 0.100 M actuará como una disolución amortiguadora.
- 17.21 (a) Calcule el pH de una disolución amortiguadora que es 0.12 M en ácido láctico y 0.11 M en lactato de sodio. (b) Calcule el pH de una disolución amortiguadora formada por la mezcla de 85 mL de ácido láctico 0.13 M y 95 mL de lactato de sodio 0.15 M.
- 17.22 (a) Calcule el pH de una disolución amortiguadora que es 0.105 M en NaHCO_3 y 0.125 M en Na_2CO_3 . (b) Calcule el pH de una disolución formada por la mezcla de 65 mL de NaHCO_3 0.20 M con 75 mL de Na_2CO_3 0.15 M.

- 17.23** Una disolución amortiguadora se prepara añadiendo 20.0 g de ácido acético (CH_3COOH) y 20.0 g de acetato de sodio (CH_3COONa) a suficiente agua para formar 2.00 L de disolución. (a) Determine el pH de la disolución amortiguadora. (b) Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de ácido clorhídrico a la disolución amortiguadora. (c) Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de disolución de hidróxido de sodio a la disolución amortiguadora.
- 17.24** Se prepara una disolución amortiguadora añadiendo 7.00 g de amoníaco (NH_3) y 20.0 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) a suficiente agua para formar 2.50 L de disolución. (a) ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? (b) Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de ácido nítrico a la disolución amortiguadora. (c) Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de disolución de hidróxido de potasio a la disolución amortiguadora.
- 17.25** ¿Cuántos moles de hipobromito de sodio (NaBrO) deben añadirse a 1.00 L de ácido hipobromoso (HBrO) 0.050 M para formar una disolución amortiguadora con un pH de 9.15? Asuma que no ocurre un cambio de volumen cuando se agrega el NaBrO .
- 17.26** ¿Cuántos gramos de lactato de sodio [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ o $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$] deben agregarse a 1.00 L de ácido láctico [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ o $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$] 0.150 M para formar una disolución amortiguadora con un pH de 4.00? Asuma que no hay cambio de volumen cuando se agrega el lactato de sodio.
- 17.27** Una disolución amortiguadora contiene 0.10 mol de ácido acético y 0.13 mol de acetato de sodio en 1.00 L. (a) ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? (b) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de que se le añadan 0.02 mol de KOH ? (c) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.02 mol de HNO_3 ?
- 17.28** Una disolución amortiguadora contiene 0.10 mol de ácido propiónico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) y 0.13 mol de propionato de sodio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$) en 1.50 L. (a) ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? (b) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.01 mol de NaOH ? (c) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.01 mol de HI ?
- 17.29** (a) ¿Cuál es la relación de HCO_3^- con respecto al H_2CO_3 en la sangre con un pH de 7.4? (b) ¿Cuál es la relación del HCO_3^- con respecto al H_2CO_3 en un maratonista exhausto cuyo pH sanguíneo es de 7.1?
- 17.30** Una disolución amortiguadora que consiste en H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} ayuda a controlar el pH de los fluidos fisiológicos. Muchas bebidas carbonatadas también utilizan este sistema amortiguador. ¿Cuál es el pH de una bebida en la que los componentes amortiguadores principales son 6.5 g de NaH_2PO_4 y 8.0 g de Na_2HPO_4 por 355 mL de disolución?
- 17.31** Se le pide que prepare una disolución amortiguadora a un pH de 3.50 y tiene las siguientes disoluciones 0.10 M disponibles: HCOOH , CH_3COOH , H_3PO_4 , HCOONa , CH_3COONa y NaH_2PO_4 . ¿Cuál de estas disoluciones utilizaría? ¿Cuántos mililitros de cada disolución utilizaría para preparar aproximadamente un litro de la disolución amortiguadora?
- 17.32** Se le pide que prepare una disolución amortiguadora a un pH de 4.80 y tiene las siguientes disoluciones 0.10 M disponibles: ácido fórmico, formato de sodio, ácido propiónico, propionato de sodio, ácido fosfórico y dihidrógeno fosfato de sodio. ¿Cuál de estas disoluciones utilizaría? ¿Cuántos mililitros de cada disolución utilizaría para preparar aproximadamente un litro de la disolución amortiguadora?

Titulaciones ácido-base

- 17.33** La siguiente gráfica muestra las curvas de titulación de dos ácidos monoproticos. (a) ¿Cuál es la curva que corresponde al ácido fuerte? (b) ¿Cuál es el pH aproximado en el punto de equivalencia de cada titulación? (c) ¿Cómo se comparan las concentraciones originales de los dos ácidos si se titulan 40.0 mL de cada uno con una base 0.100 M en el punto de equivalencia?



- 17.34** ¿Cómo difiere la titulación de un ácido fuerte monoprotico con una base fuerte de la titulación de un ácido débil monoprotico con una base fuerte, con respecto a lo siguiente: (a) cantidad de base requerida para alcanzar el punto de equivalencia, (b) el pH al comienzo de la titulación, (c) el pH en el punto de equivalencia, (d) el pH después de la adición de un ligero exceso de base, (e) la elección de un indicador para determinar el punto de equivalencia?
- 17.35** Prediga si el punto de equivalencia de cada una de las siguientes titulaciones se encuentra por arriba, por debajo o en un pH de 7: (a) NaHCO_3 titulado con NaOH , (b) NH_3 titulado con HCl , (c) KOH titulado con HBr .
- 17.36** Prediga si el punto de equivalencia de cada una de las siguientes titulaciones se encuentra por arriba, por debajo o en un pH de 7: (a) ácido fórmico titulado con NaOH , (b) hidróxido de calcio titulado con ácido perclórico, (c) piridina titulada con ácido nítrico.
- 17.37** Dos ácidos monoproticos, ambos con una concentración 0.100 M, se titulan con NaOH 0.100 M. El pH del HX en el punto de equivalencia es 8.8, y el de HY es 7.9. (a) ¿Cuál es el ácido más débil? (b) ¿Cuáles indicadores de la figura 16.7 podrían utilizarse para titular cada uno de estos ácidos?

- 17.38** Asuma que 30.0 mL de una disolución 0.10 M de una base débil B que acepta un protón se titula con una disolución 0.10 M del ácido fuerte monoprótico HX. (a) ¿Cuántos moles de HX se han agregado en el punto de equivalencia? (b) ¿Cuál es la forma predominante de B en el punto de equivalencia? (c) ¿Qué factor determina el pH en el punto de equivalencia? (d) ¿Qué indicador, fenolftaleína o rojo de metilo, será la mejor elección para esta titulación?
- 17.39** ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.0850 M se requieren para titular cada una de las siguientes disoluciones en el punto de equivalencia: (a) 40.0 mL de HNO_3 0.0900 M, (b) 35.0 mL de CH_3COOH 0.0850 M, (c) 50.0 mL de una disolución que contiene 1.85 g de HCl por litro?
- 17.40** ¿Cuántos mililitros de HCl 0.105 M se requieren para titular cada una de las siguientes disoluciones en el punto de equivalencia: (a) 45.0 mL de NaOH 0.0950 M, (b) 22.5 mL de NH_3 0.118 M, (c) 125.0 mL de una disolución que contiene 1.35 g de NaOH por litro?
- 17.41** Una muestra de 20.0 mL de una disolución de HBr 0.200 M se titula con una disolución de NaOH 0.200 M. Calcule el pH de la disolución después de que se agregan los siguientes volúmenes de base: (a) 15.0 mL, (b) 19.9 mL, (c) 20.0 mL, (d) 20.1 mL, (e) 35.0 mL.
- 17.42** Una muestra de 30.0 mL de KOH 0.150 M se titula con una disolución de HClO_4 0.125 M. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de ácido: (a) 30.0 mL, (b) 35.0 mL, (c) 36.0 mL, (d) 37.0 mL, (e) 40.0 mL.
- 17.43** Una muestra de 35.0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0.150 M se titula con una disolución de NaOH 0.150 M. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de base: (a) 0 mL, (b) 17.5 mL, (c) 34.5 mL, (d) 35.0 mL, (e) 35.5 mL, (f) 50.0 mL.
- 17.44** Considere la titulación de 30.0 mL de NH_3 0.030 M con HCl 0.025 M. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de titulante: (a) 0 mL, (b) 10.0 mL, (c) 20.0 mL, (d) 35.0 mL, (e) 36.0 mL, (f) 37.0 mL.
- 17.45** Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.200 M de cada una de las siguientes bases con HBr 0.200 M: (a) hidróxido de sodio (NaOH), (b) hidroxilamina (NH_2OH), (c) anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).
- 17.46** Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.100 M de cada uno de los siguientes ácidos con NaOH 0.080 M: (a) ácido bromhídrico (HBr), (b) ácido láctico [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$], (c) hidrógeno cromato de sodio (NaHCrO_4).

Equilibrios de solubilidad y factores que influyen en la solubilidad

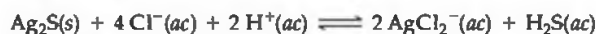
- 17.47** (a) ¿Por qué la concentración de un sólido no disuelto no se incluye explícitamente en la expresión de la constante del producto de solubilidad? (b) Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes electrolitos fuertes: AgI, SrSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Hg_2Br_2 .
- 17.48** (a) Explique la diferencia entre solubilidad y constante del producto de solubilidad. (b) Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes compuestos iónicos: MnCO_3 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 17.49** (a) Si la solubilidad molar del CaF_2 a 35 °C es 1.24×10^{-3} mol/L, ¿cuál es la K_{ps} a esta temperatura? (b) Se encontró que 1.1×10^{-2} g de SrF_2 se disuelven por cada 100 mL de disolución acuosa a 25 °C. Calcule el producto de solubilidad para el SrF_2 . (c) La K_{ps} del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ a 25 °C es 6.0×10^{-10} . ¿Cuál es la solubilidad molar del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$?
- 17.50** (a) La solubilidad molar del PbBr_2 a 25 °C es 1.0×10^{-2} mol/L. Calcule la K_{ps} . (b) Si 0.0490 g de AgIO_3 se disuelven por litro de disolución, calcule la constante del producto de solubilidad. (c) Utilizando el valor de K_{ps} adecuado que aparece en el apéndice D, calcule la solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en gramos por litro de disolución.
- 17.51** A 25 °C 1.00 L de una disolución saturada con oxalato de calcio (CaC_2O_4) contiene 0.0061 g de CaC_2O_4 . Calcule la constante del producto de solubilidad para esta sal a 25 °C.
- 17.52** A 25 °C 1.00 L de una disolución saturada con yoduro de plomo(II) contiene 0.54 g de PbI_2 . Calcule la constante del producto de solubilidad para esta sal a 25 °C.
- 17.53** Utilizando el apéndice D, calcule la solubilidad molar del AgBr en (a) agua pura, (b) una disolución de AgNO_3 3.0×10^{-2} M, (c) una disolución de NaBr 0.10 M.
- 17.54** Calcule la solubilidad del LaF_3 en gramos por litro en (a) agua pura, (b) una disolución de KF 0.010 M, (c) una disolución de LaCl_3 0.050 M.
- 17.55** Calcule la solubilidad del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en gramos por litro cuando se amortigua a un pH de (a) 7.0, (b) 9.5, (c) 11.8.
- 17.56** Calcule la solubilidad molar del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ cuando se amortigua a un pH de (a) 8.0, (b) 10.0, (c) 12.0.
- 17.57** ¿Cuáles de las siguientes sales serán sustancialmente más solubles en disoluciones ácidas que en agua pura: (a) ZnCO_3 , (b) ZnS , (c) BiI_3 , (d) AgCN , (e) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$?
- 17.58** Para cada una de las siguientes sales ligeramente solubles, escriba la ecuación iónica neta, si la hay, para la reacción con ácido: (a) MnS , (b) PbF_2 , (c) AuCl_3 , (d) $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$, (e) CuBr .
- 17.59** A partir del valor de K_f que aparece en la tabla 17.1, calcule la concentración de Cu^{2+} en 1.0 L de una disolución que contiene un total de 1×10^{-3} mol del ion cobre(II) y que es 0.10 M en NH_3 .

17.60 ¿Hasta qué concentración final de NH_3 debe ajustarse una disolución para sólo disolver 0.020 mol de NiC_2O_4 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-10}$) en 1.0 L de disolución? (Sugerencia: puede ignorar la hidrólisis del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, debido a que la disolución será muy básica).

17.61 Utilizando los valores de K_{ps} para el AgI y de K_f para el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, calcule la constante de equilibrio para la reacción:



17.62 Utilizando el valor de K_{ps} para el Ag_2S , K_{a1} y K_{a2} para el H_2S , y $K_f = 1.1 \times 10^5$ para el AgCl_2^- , calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



Precipitación; análisis cualitativo

17.63 (a) ¿El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitará de la disolución si el pH de una disolución de CaCl_2 0.050 M se ajusta a 8.0? (b) ¿El Ag_2SO_4 precipitará cuando se mezclen 100 mL de AgNO_3 0.050 M con 10 mL de una disolución de Na_2SO_4 5.0×10^{-2} M?

17.64 (a) El $\text{Co}(\text{OH})_2$ precipitará de la disolución si el pH de una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.020 M se ajusta a 8.5? (b) ¿El AgIO_3 precipitará cuando se mezclen 20 mL de AgNO_3 0.010 M con 10 mL de una disolución de NaIO_3 0.015 M? (La K_{ps} del AgIO_3 es 3.1×10^{-8}).

17.65 Calcule el pH mínimo necesario para precipitar $\text{Mn}(\text{OH})_2$ de forma tan completa que la concentración de Mn^{2+} sea menor que 1 μg por litro [1 parte por billón (ppb)].

17.66 Suponga que 10 mL de una muestra de una disolución se analizarán para detectar al ion Cl^- mediante la adición de una gota (0.2 mL) de AgNO_3 0.10 M. ¿Cuál es el número mínimo de gramos de Cl^- que debe estar presente para que se forme $\text{AgCl}(s)$?

17.67 Una disolución contiene Ag^+ 2.0×10^{-4} M y Pb^{2+} 1.5×10^{-3} M. Si se agrega NaI , ¿cuál precipitará primero, el AgI ($K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$) o el PbI_2 ($K_{ps} = 7.9 \times 10^{-9}$)? Especifique la concentración de I^- que se necesita para comenzar la precipitación.

17.68 Una disolución de Na_2SO_4 se agrega en forma de gotas a una disolución que es 0.010 M en Ba^{2+} y 0.010 M en Sr^{2+} . (a) ¿Qué concentración de SO_4^{2-} se necesita para comenzar la precipitación? (Ignore los cambios de volumen. BaSO_4 : $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$; SrSO_4 : $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-7}$). (b) ¿Cuál catión precipitará primero? (c) ¿Cuál es la concentración de SO_4^{2-} cuando el segundo catión comienza a precipitar?

17.69 Una disolución que contiene un número desconocido de iones metálicos se trata con HCl diluido; no se forma precipitado alguno. El pH se ajusta aproximadamente a 1, y se burbujea H_2S a través de la disolución. De nuevo, no se forman precipitados. El pH de la disolución después se ajusta a aproximadamente 8. De nuevo se burbujea H_2S a través de la disolución. Esta vez se forma un precipitado. El filtrado de esta disolución se trata con $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. No se for-

man precipitados. ¿Cuáles de los iones metálicos que explicamos en la sección 17.7 es posible que estén presentes? ¿Cuáles definitivamente están ausentes dentro de los límites de estos análisis?

17.70 Un sólido desconocido es soluble por completo en agua. Cuando se le adiciona HCl diluido, se forma un precipitado. Después de que se filtra el precipitado, el pH se ajusta aproximadamente a 1 y se le burbujea con H_2S ; nuevamente se forma un precipitado. Después de filtrar este precipitado, el pH se ajusta a 8 y de nuevo se burbujea con H_2S ; no hay precipitado. Ningún precipitado se forma después de la adición de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. La disolución restante muestra un color amarillo en una prueba a la flama. De acuerdo con estas observaciones, cuáles de los siguientes compuestos podrían estar presente, cuáles definitivamente están presentes, y cuáles definitivamente están ausentes: CdS , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HgO , ZnSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2SO_4 ?

17.71 En el curso de varios procedimientos de análisis cualitativos se encontraron las siguientes mezclas: (a) Zn^{2+} y Cd^{2+} , (b) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (c) Mg^{2+} y K^+ , (d) Ag^+ y Mn^{2+} . Sugiera cómo podría separarse cada mezcla.

17.72 Sugiera cómo pueden separarse los cationes de cada una de las siguientes mezclas en disolución: (a) Na^+ y Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} y Mg^{2+} , (c) Pb^{2+} y Al^{3+} , (d) Ag^+ y Hg^{2+} .

17.73 (a) La precipitación de los cationes del grupo 4 (Figura 17.22) requiere un medio básico. ¿Por qué? (b) ¿Cuál es la diferencia más importante entre los sulfuros precipitados del grupo 2 y los precipitados del grupo 3? (c) Sugiera un procedimiento que serviría para volver a disolver a los cationes del grupo 3 después de su precipitación.

17.74 Un estudiante apurado por terminar su trabajo de laboratorio decide que su análisis cualitativo del compuesto desconocido contiene un ion metálico del grupo de fosfatos insolubles, grupo 4 (Figura 17.22). Por lo tanto prueba directamente su muestra con $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, saltándose las primeras pruebas para los iones metálicos de los grupos 1, 2 y 3. Él observa un precipitado y concluye que un ion metálico del grupo 4 sí está presente. ¿Por qué es una conclusión probablemente errónea?

EJERCICIOS ADICIONALES

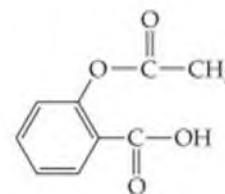
- 17.75** Deduzca una ecuación similar a la de Henderson-Hasselbalch que relacione el pOH de una disolución amortiguadora con el pK_b de su componente básico.
- 17.76** El ácido bencensulfónico es un ácido monoprótico con un $pK_a = 2.25$. Calcule el pH de una disolución amortiguadora compuesta por ácido bencensulfónico 0.150 M y bencensulfonato de sodio 0.125 M.
- 17.77** El ácido furoico ($\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$) tiene una K_a de 6.76×10^{-4} a 25 °C. Calcule el pH a 25 °C de (a) una disolución que se forma añadiendo 25.0 g de ácido furoico y 30.0 g de furoato de sodio ($\text{NaC}_5\text{H}_3\text{O}_3$) a suficiente agua para formar 0.250 L de disolución; (b) una disolución que se forma mezclando 30.0 mL de $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$ 0.250 M y 20.0 mL de $\text{NaC}_5\text{H}_3\text{O}_3$ 0.22 M, y diluyendo el volumen total a 125 mL; (c) una disolución que se prepara añadiendo 50.0 mL de una disolución de NaOH 1.65 M a 0.500 L de $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$ 0.0850 M.
- 17.78** El indicador ácido-base verde de bromocresol es un ácido débil. Las formas ácida amarilla y básica azul del indicador están presentes en concentraciones iguales de una disolución cuando el pH es 4.68. ¿Cuál es la pK_a del verde de bromocresol?
- 17.79** Se mezclan cantidades iguales de disoluciones 0.010 M de un ácido HA y una base B. El pH de la disolución resultante es 9.2. (a) Escriba la ecuación de equilibrio y la expresión de la constante de equilibrio para la reacción entre HA y B. (b) Si la K_a para el HA es 8.0×10^{-5} , ¿cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre HA y B? (c) ¿Cuál es el valor de K_b para B?
- 17.80** Se preparan dos disoluciones amortiguadoras añadiendo un número igual de moles de ácido fórmico (HCOOH) y formato de sodio (HCOONa) a suficiente agua para preparar 1.00 L de disolución. La disolución amortiguadora A se prepara utilizando 1.00 mol de ácido fórmico y 1.00 mol de formato de sodio. La disolución amortiguadora B se prepara utilizando 0.010 mol de cada uno. (a) Calcule el pH de cada disolución amortiguadora y explique por qué son iguales. (b) ¿Cuál disolución amortiguadora tendrá la mayor capacidad amortiguadora? Explique su respuesta. (c) Calcule el cambio de pH para cada disolución amortiguadora después de la adición de 1.0 mL de HCl 1.00 M. (d) Calcule el cambio de pH para cada disolución amortiguadora después de la adición de 10 mL de HCl 1.00 M. (e) Explique sus respuestas a los incisos (c) y (d) en vista de su respuesta al inciso (b).
- 17.81** Un bioquímico necesita 750 mL de una disolución amortiguadora de ácido acético-acetato de sodio con un pH de 4.50. El acetato de sodio sólido (CH_3COONa) y el ácido acético glacial (CH_3COOH) están disponibles. El ácido acético glacial tiene 99% de CH_3COOH en masa y tiene una densidad de 1.05 g/mL. Si la disolución amortiguadora será 0.15 M en CH_3COOH , ¿cuántos gramos de CH_3COONa y cuántos mililitros de ácido acético glacial tiene que utilizar?
- 17.82** Una muestra de 0.2140 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 25.0 mL de agua, y se tituló con NaOH 0.0950 M. El ácido requirió 27.4 mL de la base para llegar al punto de equivalencia. (a) ¿Cuál es la masa molar del ácido? (b) Después de que se añadieron 15.0 mL de la base durante la titulación, se encontró que el pH era de 6.50. ¿Cuál es la K_a del ácido desconocido?
- 17.83** Demuestre que el pH en el punto de semiequivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte (en donde el volumen de la base añadida es la mitad del que se necesita para llegar al punto de equivalencia) es igual al pK_a del ácido.
- 17.84** El hidrogenoftalato de potasio, frecuentemente abreviado como KHF, puede obtenerse con un grado de pureza elevado y se utiliza para determinar las concentraciones de disoluciones de bases fuertes. Las bases fuertes reaccionan con el ion hidrogenoftalato de la siguiente forma:
- $$\text{HP}^-(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{P}^{2-}(\text{ac})$$
- La masa molar del KHF es 204.2 g/mol y la K_a para el ion HP^- es 3.1×10^{-6} . (a) Si un experimento de titulación comienza con 0.4885 g de KHF y tiene un volumen final de aproximadamente 100 mL, ¿cuál indicador de la figura 16.7 sería el más adecuado? (b) Si la titulación requirió 38.55 mL de disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia, ¿cuál es la concentración de la disolución de NaOH?
- 17.85** Si 40.00 mL de Na_2CO_3 0.100 M se titulan con HCl 0.100 M, calcule: (a) el pH al comienzo de la titulación; (b) el volumen de HCl requerido para alcanzar el primer punto de equivalencia y las especies predominantes presentes en este punto; (c) el volumen de HCl necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia y las especies predominantes en este punto; (d) el pH en el segundo punto de equivalencia.
- 17.86** Un ácido débil hipotético, HA, se combinó con NaOH en las siguientes proporciones: 0.20 mol de HA, 0.080 mol de NaOH. La mezcla se diluyó hasta un volumen total de 1.0 L y se midió el pH. (a) Si el pH = 4.80, ¿cuál es el pK_a del ácido? (b) ¿Cuántos moles adicionales de NaOH deben agregarse a la disolución para aumentar el pH a 5.00?
- [17.87]** ¿Cuál es el pH de una disolución que se preparó mezclando 0.30 mol de NaOH, 0.25 mol de Na_2HPO_4 y 0.20 mol de H_3PO_4 con agua, y diluyendo la disolución hasta 1.00 L?
- [17.88]** Suponga que quiere realizar un experimento fisiológico que necesita una disolución amortiguadora a un pH de 6.5. Descubra que el organismo con el que está trabajando no es sensible al ácido débil H_2X ($K_{a1} = 2 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-7}$) o a sus sales de sodio. Tiene disponible una disolución 1.0 M de este ácido y una disolución de NaOH 1.0 M. ¿Qué cantidad de la disolución de NaOH debe agregar a 1.0 L del ácido para producir una disolución amortiguadora a un pH de 6.50? (Ignore cualquier cambio de volumen).
- [17.89]** ¿Cuántos microlitros de una disolución de NaOH 1.000 M debe agregar a 25.00 mL de una disolución 0.1000 M de ácido láctico [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ o $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$] para producir una disolución amortiguadora con un pH = 3.75?

- 17.90** Una persona que padece de ansiedad comienza a respirar rápido y como resultado sufre una alcalosis, un aumento en el pH sanguíneo. (a) Utilizando la ecuación 17.10, explique cómo la respiración acelerada puede ocasionar que aumente el pH de la sangre. (b) Una cura para este problema es respirar en una bolsa de papel. ¿Por qué este procedimiento disminuye el pH de la sangre?
- 17.91** Para cada par de compuestos, utilice los valores de K_{ps} para determinar cuál tiene la mayor solubilidad molar: (a) CdS o CuS, (b) PbCO_3 o BaCrO_4 , (c) Ni(OH)_2 o NiCO_3 , (d) AgI o Ag_2SO_4 .
- 17.92** Describa la solubilidad del CaCO_3 en cada una de las siguientes disoluciones comparada con su solubilidad en agua: (a) en una disolución de NaCl 0.10 M; (b) en una disolución de $\text{Ca(NO}_3)_2$ 0.10 M; (c) Na_2CO_3 0.10 M; (d) en una disolución de HCl 0.10 M. (Conteste: la misma solubilidad, menos soluble o más soluble).
- 17.93** El esmalte dental está compuesto por hidroxiapatita, cuya fórmula simplificada es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, y cuya $K_{ps} = 6.8 \times 10^{-27}$. Como explicamos en el recuadro “La química y la vida” de la sección 17.5, el fluoruro del agua fluorada o de la pasta dental reacciona con la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, cuya $K_{ps} = 1.0 \times 10^{-60}$. (a) Escriba la expresión para la constante de solubilidad de la hidroxiapatita y para la fluoroapatita. (b) Calcule la solubilidad molar de cada uno de estos compuestos.
- 17.94** Calcule la solubilidad del Mg(OH)_2 en NH_4Cl 0.50 M.
- [17.95]** El agua de mar contiene 0.13% de magnesio en masa, y tiene una densidad de 1.025 g/mL. ¿Qué fracción de magnesio puede eliminarse mediante la adición de una cantidad estequiométrica de CaO (es decir, un mol de CaO por cada mol de Mg^{2+})?
- 17.96** La constante del producto de solubilidad del permanganato de bario, $\text{Ba(MnO}_4)_2$ es 2.5×10^{-10} . Asuma que el $\text{Ba(MnO}_4)_2$ sólido está en equilibrio con una disolución de KMnO_4 . ¿Qué concentración de KMnO_4 se necesita para establecer una concentración de 2.0×10^{-8} M para el ion Ba^{2+} en la disolución?
- 17.97** Calcule la relación de $[\text{Ca}^{2+}]$ con respecto a $[\text{Fe}^{2+}]$ en un lago en el que el agua está en equilibrio con los depósitos tanto de CaCO_3 como de FeCO_3 . Asuma que el agua es ligeramente básica y que la hidrólisis del ion carbonato puede, por lo tanto, ignorarse.
- [17.98]** Los productos de solubilidad del PbSO_4 y SrO_4 son 6.3×10^{-7} y 3.2×10^{-7} , respectivamente. ¿Cuáles son los valores de $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Pb}^{2+}]$ y $[\text{Sr}^{2+}]$ en una disolución en equilibrio con ambas sustancias?
- [17.99]** ¿Qué pH de una disolución amortiguadora se necesita para obtener una concentración de Mg^{2+} igual a 3.0×10^{-2} M en equilibrio con oxalato de magnesio sólido?
- [17.100]** El valor de K_{ps} para el $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ es 2.1×10^{-20} . El ion AsO_4^{3-} se deriva del ácido débil H_3AsO_4 ($\text{p}K_{a1} = 2.22$; $\text{p}K_{a2} = 6.98$; $\text{p}K_{a3} = 11.50$). Cuando se le pidió a un estudiante calcular la solubilidad molar del $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ en agua, utilizó la expresión de la K_{ps} y asumió que $[\text{Mg}^{2+}] = 1.5[\text{AsO}_4^{3-}]$. ¿Por qué fue esto un error?
- [17.101]** El producto de solubilidad del Zn(OH)_2 es 3.0×10^{-16} . La constante de formación para el complejo hidroxido, Zn(OH)_4^{2-} , es 4.6×10^{-17} . ¿Qué concentración de OH^- se necesita para disolver 0.015 mol de Zn(OH)_2 en un litro de disolución?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 17.102** (a) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre cuando una disolución de ácido clorhídrico (HCl) se mezcla con una disolución de formato de sodio (NaCHO_2). (b) Calcule la constante de equilibrio para esta reacción. (c) Calcule las concentraciones de equilibrio de Na^+ , Cl^- , H^+ , CHO_2^- y HCHO_2 cuando se mezclan 50.0 mL de HCl 0.15 M con 50.0 mL de NaCHO_2 0.15 M.
- 17.103** (a) Una muestra de 0.1044 g de un ácido monoprótico desconocido requiere 22.10 mL de NaOH 0.0500 M para alcanzar el punto final. ¿Cuál es el peso molecular del ácido desconocido? (b) Conforme se titula el ácido, el pH de la disolución después de la adición de 11.05 mL de la base es 4.89. ¿Cuál es la K_a del ácido? (c) Utilizando el apéndice D, sugiera la identidad del ácido. Tanto el peso molecular como la K_a ¿concuerdan con su elección?
- 17.104** Una muestra de 7.5 L de NH_3 gaseoso a 22 °C y 735 torr se burbujea en 0.50 L de una disolución de HCl 0.40 M. Suponiendo que todo el NH_3 se disuelve y que el volumen de la disolución permanece igual a 0.50 L, calcule el pH de la disolución resultante.

- 17.105** La aspirina tiene la fórmula estructural



A la temperatura corporal (37 °C), la K_a de la aspirina es igual a 3×10^{-5} . Si dos tabletas de aspirina, cada una con una masa de 325 mg, se disuelven en un estómago lleno cuyo volumen es 1 L y cuyo pH es 2, ¿qué porcentaje de la aspirina está en forma de moléculas neutras?

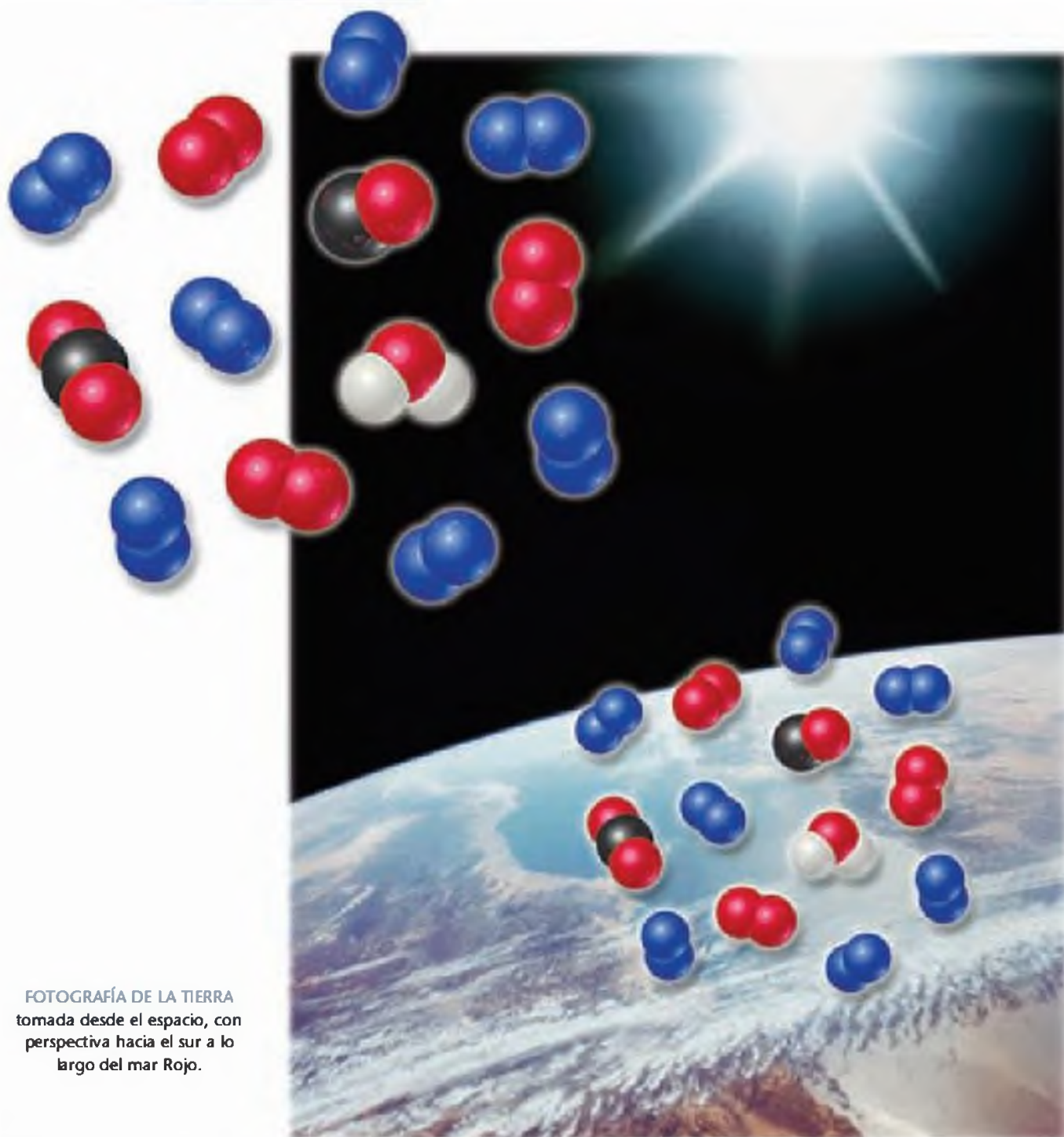
- 17.106** ¿Cuál es el pH a 25 °C del agua saturada con CO_2 a una presión parcial de 1.10 atm? La constante de la ley de Henry para el CO_2 a 25 °C es 3.1×10^{-2} mol/L-atm. El CO_2 es un óxido ácido que reacciona con H_2O para formar H_2CO_3 .

- 17.107** El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en exceso se agita en agua para producir una disolución saturada. La disolución se filtra, y una muestra de 50.00 mL titulada con HCl requiere 11.23 mL de HCl 0.0983 M para alcanzar el punto final. Calcule la K_{ps} para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Compare su resultado con el que aparece en el apéndice D. ¿Piensa que la disolución se mantuvo a 25 °C?
- 17.108** La presión osmótica de una disolución saturada de sulfato de estroncio a 25 °C es 21 torr. ¿Cuál es el producto de solubilidad de esta sal a 25 °C?
- 17.109** Una concentración de 10-100 partes por billón (en masa) de Ag^+ es un desinfectante efectivo para albercas. Sin embargo, si la concentración excede este intervalo, el Ag^+ puede ocasionar efectos adversos para la salud. Una forma de mantener una concentración adecuada de Ag^+ es agregar una sal ligeramente soluble a la alberca. Utilizando los valores de K_{ps} del apéndice D, calcule la concentración de equilibrio del Ag^+ en partes por billón que existiría en equilibrio con (a) AgCl , (b) AgBr , (c) AgI .
- [17.110]** La fluoración del agua potable se emplea en muchos lugares para ayudar a la prevención de caries dentales. En general la concentración del ion F^- se ajusta aproximadamente a 1 ppb. Algunos suministros de agua también son “duros”; es decir, contienen ciertos cationes como el Ca^{2+} que interfieren con la acción del jabón. Considere un caso en el que la concentración del Ca^{2+} sea de 8 ppb. ¿Podría formarse un precipitado de CaF_2 bajo estas condiciones? (Haga cualquier aproximación necesaria).

CAPÍTULO

18

QUÍMICA
AMBIENTAL



FOTOGRAFÍA DE LA TIERRA
tomada desde el espacio, con
perspectiva hacia el sur a lo
largo del mar Rojo.

18.1 La atmósfera terrestre

Comenzamos el capítulo con una perspectiva general hacia la atmósfera terrestre. Consideraremos el perfil de temperatura de la atmósfera, su perfil de presión y su composición química.

18.2 Regiones externas de la atmósfera

Después examinaremos las regiones externas (o superiores) de la atmósfera, en donde la presión es muy baja. Estas regiones absorben una gran parte de la radiación de alta energía que proviene del Sol a través de las reacciones de *fotoinización* y *fotodisociación*. Debido a la filtración de la radiación de alta energía, estos procesos hacen posible la vida en la Tierra como la conocemos.

18.3 Ozono en la atmósfera superior

Veremos que el ozono en la *estratosfera* actúa como un filtro de la luz ultravioleta de alta energía. Las actividades humanas han contribuido al adelgazamiento de la capa de ozono por la introducción de sustancias químicas en la estratosfera, las cuales alteran el ciclo natural de la formación y descomposición del ozono. Destacan entre ellas los *dorofluorocarbonos*.

18.4 Química de la troposfera

Terminaremos nuestra explicación de la atmósfera mediante el estudio de su región más baja, la *troposfera*, que es la región en la cual vivimos. Muchos componentes secundarios de la *troposfera* afectan la calidad del aire y la acidez del agua de lluvia. Las concentraciones de muchos de estos componentes

secundarios, entre ellos los que provocan la *lluvia ácida* y el *esmog fotoquímico*, han aumentado debido a las actividades humanas. El dióxido de carbono es un componente secundario importante de la atmósfera, debido a que actúa como un gas "*invernadero*", es decir, provoca un calentamiento de la atmósfera terrestre.

18.5 El océano mundial

Después centraremos nuestra atención en el agua del ambiente. Casi toda el agua de la Tierra se encuentra en el océano. El agua de mar contiene muchas sales que participan en el ciclo global de los elementos y los nutrientes.

18.6 Agua dulce

Nuestra explicación del agua concluye con un análisis del agua dulce. Procesar el agua de mar para obtener agua dulce requiere mucha energía. En la actualidad contamos con recursos de agua dulce para cubrir la mayoría de nuestras necesidades, pero con frecuencia éstos requieren tratamiento para volverlos aprovechables.

18.7 Química verde

Concluimos nuestra explicación sobre el ambiente mediante la revisión de la *química verde*, cuyo objetivo es eliminar la contaminación desde la fuente. La química verde es una iniciativa internacional para lograr que los productos, los procesos, así como las reacciones químicas industriales sean compatibles con una sociedad y un ambiente sostenible.

EN 1997, REPRESENTANTES DE 130 NACIONES SE REUNIERON EN TOKIO, JAPÓN, para analizar las repercusiones de las actividades humanas sobre el calentamiento global. Como resultado de la reunión surgió una iniciativa para trabajar en un tratado global que, entre otras cosas, establecería acciones que deben tomarse en cuenta para reducir

las emisiones de gases que provocan el calentamiento global. En 2001 en Bonn, Alemania, 178 naciones firmaron un tratado que se fundamentaba en los llamados protocolos de Kyoto. En 2007, las Naciones Unidas, a través del Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático emitió un informe en el que declaraba que era "muy probable" que la actividad humana había sido la causa principal en el calentamiento global observado a nivel mundial en los últimos 50 años. Estos esfuerzos por evaluar los asuntos ambientales a nivel internacional indican que muchos de los problemas ambientales más urgentes son de naturaleza global.

Con el avance de la tecnología y el aumento de la población a nivel mundial, hemos puesto una nueva y mayor atención en nuestro ambiente. De manera paradójica, toda la tecnología que puede provocar contaminación también proporciona las herramientas para ayudarnos a comprender y manejar nuestro ambiente de una manera benéfica. La química se encuentra con frecuencia en el centro de estos asuntos. El crecimiento de

la economía tanto de las naciones desarrolladas como en vías de desarrollo, depende mucho de los procesos químicos. Éstos van desde el tratamiento para el suministro de aguas hasta los procesos industriales. Algunos de estos procesos generan productos o productos secundarios que son dañinos para el ambiente.

Actualmente estamos en posición de aplicar los principios que hemos aprendido en capítulos anteriores para comprender cómo funciona nuestro ambiente y cómo lo afectan las actividades humanas. En este capítulo estudiaremos varios aspectos de la química de nuestro ambiente, y nos enfocaremos en la atmósfera terrestre y en el agua. Tanto el aire como el agua de nuestro planeta hacen posible la vida tal y como la conocemos. Para comprender y mantener el ambiente en el cual vivimos, debemos comprender cómo los compuestos químicos naturales y los creados por el hombre interactúan en la tierra, en el mar y en el cielo. Nuestras decisiones cotidianas como consumidores reflejan las de los dirigentes que se reunieron en Bonn y en otras reuniones internacionales similares: debemos valorar los costos y los beneficios de nuestras acciones. Desafortunadamente, las repercusiones ambientales de nuestras decisiones con frecuencia son muy sutiles y no se ven de inmediato.

18.1 LA ATMÓSFERA TERRESTRE

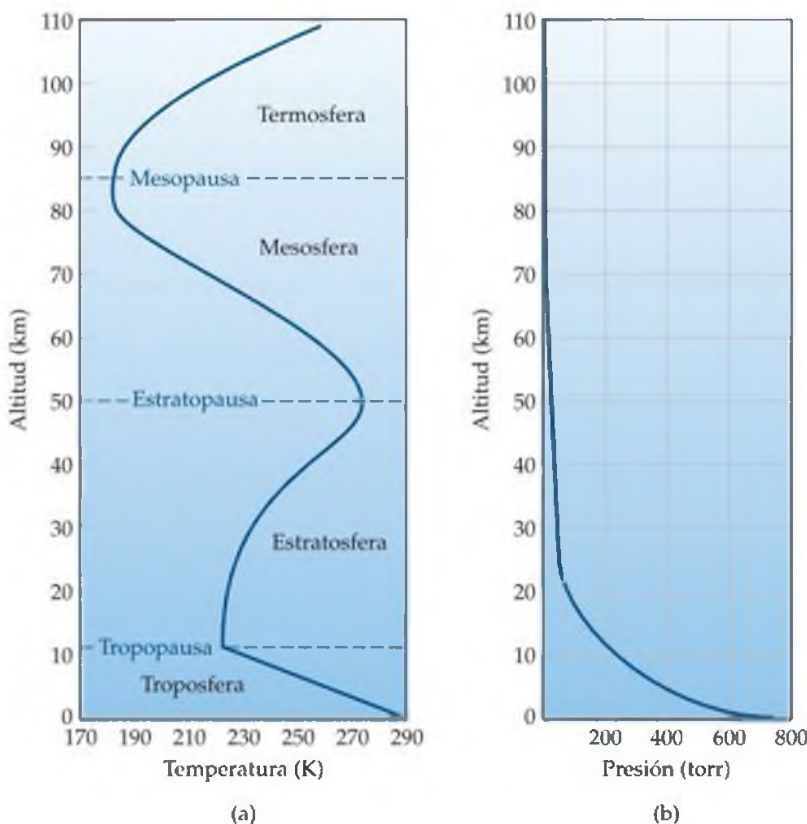
Debido a que la mayoría de nosotros nunca ha estado tan lejos de la superficie de la Tierra, con frecuencia damos por hecho las muchas formas en las que la atmósfera determina el ambiente en el que vivimos. En esta sección estudiaremos algunas de las características importantes de la atmósfera de nuestro planeta.

La temperatura de la atmósfera varía de manera compleja como una función de la altitud, como muestra la figura 18.1(a). La atmósfera está dividida en cuatro regiones de acuerdo con su perfil de temperatura. Justo arriba de la superficie, en la **troposfera**, la temperatura disminuye por lo general al aumentar la altitud, hasta alcanzar un mínimo de aproximadamente 215 K a los 12 km. Casi todos nosotros vivimos nuestras vidas completamente en la troposfera. Los vientos intensos y las suaves brisas, la lluvia y los cielos soleados (todo lo que conocemos como "clima") ocurren en esta región. Los aviones comerciales por lo general vuelan aproximadamente a 10 km (33,000 ft) sobre la Tierra, una altitud que se aproxima al límite superior de la troposfera, a la cual llamamos **tropopausa**.

Por arriba de la tropopausa la temperatura se incrementa con la altitud y alcanza un máximo de cerca de 275 K a una altura de unos 50 km. La región que va de los 10 a 50 km se llama **estratosfera**. Más allá de la **estratosfera** se encuentran la **mesosfera** y la **termosfera**. Observe en la figura 18.1(a) que los extremos de las temperaturas que forman los límites entre las regiones adyacentes, se denotan mediante el sufijo *-pausa*. Los límites son importantes debido a que los gases se mezclan relativamente lento a través de ellos. Por ejemplo, los gases contaminantes que se generan en la troposfera pasan a través de la tropopausa y encuentran su camino hacia la estratosfera de manera muy lenta.

A diferencia de la temperatura, la cual varía de forma muy compleja al aumentar la altitud, la presión de la atmósfera disminuye de manera regular al aumentar la altitud, como muestra la figura 18.1(b). La presión atmosférica disminuye mucho más rápido a altitudes menores que a altitudes mayores debido a la compresibilidad de la atmósfera. Así, por ejemplo, la presión disminuye de un valor promedio de 760 torr (101 kPa) en el nivel del mar a 2.3×10^{-3} torr (3.1×10^{-4} kPa) a 100 km, y a tan sólo 1.0×10^{-6} torr (1.3×10^{-7} kPa) a 200 km. La troposfera y la estratosfera juntas forman el 99.9% de la masa de la atmósfera, de

▼ **Figura 18.1 Temperatura y presión en la atmósfera.** (a) Variaciones de temperatura en la atmósfera en alturas menores a 110 km. (b) Variaciones en la presión atmosférica con la altitud. A 80 km la presión es de aproximadamente 0.01 torr.



la cual el 75% corresponde a la troposfera. Por consecuencia, la mayor parte de la química que veremos se enfoca en la troposfera y en la estratosfera.

Composición de la atmósfera

La atmósfera terrestre es un sistema extremadamente complejo. Como ya vimos, su temperatura y presión cambian con la altitud entre límites muy amplios, como ya hemos visto. La atmósfera es bombardeada constantemente por la radiación y las partículas de alto contenido de energía provenientes del Sol. Esta barrera de energía tiene efectos químicos profundos, sobre todo en las zonas más externas de la atmósfera (Figura 18.2 ▶). Además, debido al campo gravitacional de la Tierra, los átomos y moléculas más ligeros tienden a elevarse hasta la parte superior de la atmósfera, específicamente a la estratosfera y a las capas superiores que no son tan turbulentas como la troposfera. Debido a todos estos factores, la composición de la atmósfera no es uniforme.

La tabla 18.1 ▼ muestra la composición en fracción molar del aire seco cerca del nivel del mar. Aunque están presentes trazas de muchas sustancias, el N_2 y el O_2 forman el 90% de la atmósfera. Los gases nobles y el CO_2 conforman la mayor parte del resto.

Cuando se habla de componentes traza de sustancias, por lo general utilizamos *partes por millón* (ppm) como la unidad de concentración. Al aplicarla a las sustancias en disoluciones acuosas, partes por millón se refiere a los gramos de la sustancia por millones de gramos de disolución. (Sección 13.4) Sin embargo, cuando hablamos de gases, una parte por millón se refiere a una parte por volumen en 1 millón de unidades de volumen de la totalidad. Debido a que el volumen (V) es proporcional al número de moles n de gas, según la ecuación del gas ideal ($PV = nRT$), la fracción en volumen y la fracción molar son iguales. Así, 1 ppm de un componente traza de la atmósfera representa 1 mol de dicho componente en 1 millón de moles del gas en su totalidad; es decir, la concentración en ppm es igual a la fracción molar multiplicada por 10^6 . La tabla 18.1 muestra la fracción molar de CO_2 en la atmósfera como 0.000375. Por consiguiente, su concentración en ppm es $0.000375 \times 10^6 = 375$ ppm.

Antes de considerar los procesos químicos que ocurren en la atmósfera, consideremos algunas propiedades químicas importantes de los dos componentes principales, N_2 y O_2 . Recuerde que una molécula de N_2 posee un enlace triple entre los átomos de nitrógeno. (Sección 8.3) Este enlace tan fuerte es responsable de la tan baja reactividad del N_2 , el cual reacciona sólo en condiciones extremas. La energía de enlace del O_2 , 495 kJ/mol, es mucho menor que la del N_2 , la cual es de 941 kJ/mol. (Tabla 8.4) De esta manera, el O_2 es mucho más reactivo que el N_2 . Por ejemplo, el oxígeno reacciona con muchas sustancias para formar óxidos. Es decir, los óxidos de no metales, como el SO_2 , en general forman disoluciones ácidas al disolverse en agua. Los óxidos de metales activos, por ejemplo el CaO , forman disoluciones básicas al disolverse en agua. (Sección 7.7)



▲ **Figura 18.2 La aurora boreal.** Este espectáculo luminoso en el cielo del norte, también llamado luces del norte, se produce por la colisión de electrones y protones de alta velocidad que provienen del Sol con las moléculas de aire. Las partículas cargadas son canalizadas hacia las regiones polares por medio del campo magnético de la Tierra.

TABLA 18.1 ■ Composición de aire seco cerca del nivel del mar

Componente*	Contenido (fracción molar)	Masa molar
Nitrógeno	0.78084	28.013
Oxígeno	0.20948	31.998
Argón	0.00934	39.948
Dióxido de carbono	0.000382	44.0099
Neón	0.00001818	20.183
Helio	0.00000524	4.003
Metano	0.000002	16.043
Criptón	0.00000114	83.80
Hidrógeno	0.0000005	2.0159
Óxido nítrico	0.0000005	44.0128
Xenón	0.000000087	131.30

*El ozono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, amoníaco y monóxido de carbono están presentes como gases traza en cantidades variables.

EJERCICIO RESUELTO 18.1 Cálculo de la concentración del agua en el aire

¿Cuál es la concentración, en partes por millón, del vapor de agua en una muestra de aire si la presión parcial del agua es de 0.80 torr y la presión total del aire es de 735 torr?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la presión parcial del vapor de agua y la presión total de una muestra de aire y se nos pide determinar la concentración del vapor de agua.

Estrategia: Recuerde que la presión parcial de un componente en una mezcla de gases está dada por el producto de su fracción molar y la presión total de la mezcla (Sección 10.6):

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} P_t$$

Resolución: Si despejamos la fracción molar del vapor de agua en la mezcla, $X_{\text{H}_2\text{O}}$, obtenemos:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_t} = \frac{0.80 \text{ torr}}{735 \text{ torr}} = 0.0011$$

La concentración en ppm la fracción molar multiplicada por 10^6

$$0.0011 \times 10^6 = 1100 \text{ ppm}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La concentración de CO en una muestra de aire resultó ser de 4.3 ppm. ¿Cuál es la presión parcial del CO si la presión total del aire es de 695 torr?

Respuesta: 3.0×10^{-3} torr.

18.2 REGIONES EXTERNAS DE LA ATMÓSFERA

Aunque la porción más externa de la atmósfera, más allá de la estratosfera, contiene sólo una pequeña fracción de la masa atmosférica, forma la protección externa en contra del bombardeo de la radiación y de las partículas de alta energía que continuamente llegan a la Tierra. Cuando el bombardeo de la radiación logra pasar la atmósfera superior, provoca dos tipos de cambios químicos básicos: la fotodisociación y la fotoionización. Estos procesos nos protegen de la radiación de alta energía mediante la absorción de la mayor parte de la radiación antes de que alcance la troposfera en donde vivimos. Si no fuera por estos procesos fotoquímicos, no existiría la vida de las plantas y animales en la Tierra tal como la conocemos.

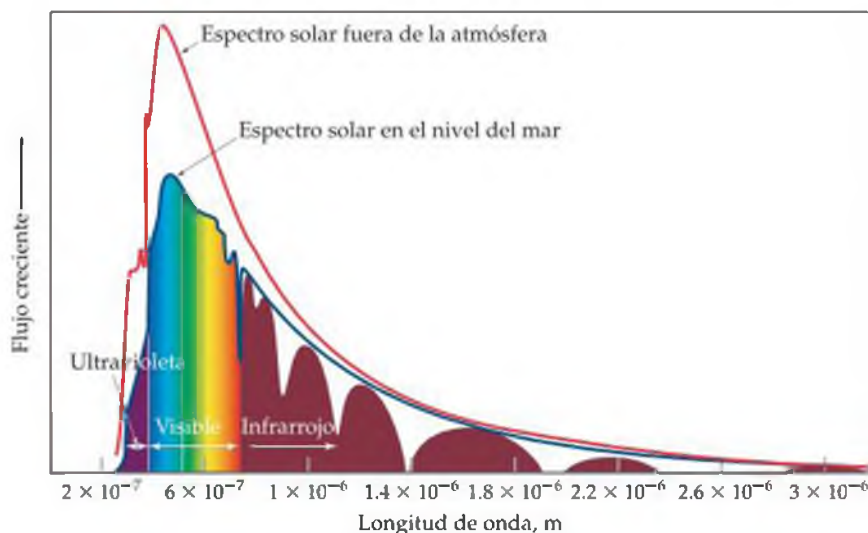
Fotodisociación

El Sol emite energía radiante a lo largo de una amplia gama de longitudes de onda (Figura 18.3). Para comprender la conexión entre la longitud de onda de la radiación y su efecto sobre los átomos y las moléculas, recuerde que podemos visualizar la radiación electromagnética como un flujo de fotones. (Sección 6.2)

La energía de cada fotón está dada por la ecuación $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. Para que ocurra un cambio químico cuando la radiación incide en átomos o moléculas, se deben cumplir dos condiciones. Primero, deben existir fotones con suficiente energía para que se lleven a cabo algunos procesos químicos, como la ruptura de un enlace químico o la eliminación de un electrón. Segundo, las moléculas deben absorber estos fotones. Cuando estos requisitos se cumplen, la energía de los fotones se puede utilizar para realizar el trabajo asociado con algún cambio químico.

La ruptura de un enlace químico que resulta de la absorción de un fotón por parte de una molécula se llama **fotodisociación**. Cuando el enlace entre dos áto-

▼ **Figura 18.3 El espectro solar.** En la gráfica siguiente se muestra la cantidad de luz solar (en energía radiante por área por tiempo, conocida como flujo) a diferentes longitudes de onda que llega a la parte superior de la atmósfera terrestre. Para comparar, aparecen los datos que corresponden a la cantidad de luz solar que alcanza el nivel del mar. La atmósfera absorbe la mayor parte de la luz ultravioleta y la luz visible que emite el Sol.



mos se separa mediante disociación, no se forman iones. En lugar de eso, la mitad de los electrones del enlace permanecen en uno de los átomos y la otra mitad permanece con el otro átomo. El resultado es la formación de dos partículas neutras.

Uno de los procesos más importantes que ocurren en la atmósfera superior, aproximadamente por arriba de los 120 km de elevación, es la fotodisociación de las moléculas de oxígeno:



La energía mínima necesaria para provocar este cambio se determina mediante la energía de enlace (o *energía de disociación*) del O_2 , 495 kJ/mol. En el Ejercicio resuelto 18.2 calculamos la longitud de onda más grande de un fotón con la energía suficiente para fotodisociar la molécula de O_2 .

■ EJERCICIO RESUELTO 18.2 | Cálculo de la longitud de onda necesaria para romper un enlace

¿Cuál es la longitud de onda de la luz máxima, en nanómetros, que tiene la energía suficiente por fotón para disociar la molécula de O_2 ?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la longitud de onda de un fotón con la energía suficiente para romper un enlace doble $\text{O}=\text{O}$ en el O_2 .

Estrategia: Primero tenemos que calcular la energía necesaria para romper el enlace doble $\text{O}=\text{O}$ de la molécula, y luego encontrar la longitud de onda de un fotón con dicha energía.

Resolución: La energía de disociación del O_2 es de 495 kJ/mol. Utilizando este valor y el número de Avogadro, podemos calcular la cantidad de energía necesaria para romper el enlace en una sola molécula de O_2 :

$$\left(495 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}\right) = 8.22 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Después utilizamos la ecuación de Planck, $E = h\nu$, (Ecuación 6.2) para calcular la frecuencia ν de un fotón que tiene esta cantidad de energía.

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} = 1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Por último, utilizamos la relación entre la frecuencia y la longitud de onda de la luz (Sección 6.1) para calcular la longitud de onda de la luz.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.24 \times 10^{15} \text{ /s}}\right) \left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 242 \text{ nm}$$

Entonces, la luz con una longitud de onda de 242 nm, la cual se encuentra en la región ultravioleta del espectro electromagnético, tiene la energía suficiente por fotón para fotodisociar una molécula de O_2 . Debido a que la energía del fotón aumenta al *disminuir* la longitud de onda, cualquier fotón de longitud de onda *más corta* que 242 nm tendrá la energía suficiente para disociar al O_2 .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La energía de enlace del N_2 es 941 kJ/mol (Tabla 8.4). ¿Cuál es la longitud de onda más grande que puede tener un fotón con la energía suficiente para disociar al N_2 ?

Respuesta: 127 nm.

Por fortuna para nosotros, el O_2 absorbe mucha de la radiación de alta energía de longitud de onda corta del espectro solar antes de que la radiación alcance las regiones bajas de la atmósfera. Al hacerlo, se forma oxígeno atómico, $:\ddot{\text{O}}:$. A altitudes mayores la disociación del O_2 es muy extensa. Por ejemplo, a 400 km sólo el 1% del oxígeno se encuentra en forma de O_2 ; el otro 99% es oxígeno atómico. A 130 km, el O_2 y el oxígeno atómico son casi igual de abundantes. Debajo de los 130 km, el O_2 es más abundante que el oxígeno atómico debido a que la mayor parte de la energía solar se absorbe en las regiones superiores de la atmósfera.

La energía de disociación del N_2 es muy elevada (Tabla 8.4). Como muestra el Ejercicio de práctica en el Ejercicio resuelto 18.2, sólo los fotones de longitud de onda muy corta poseen la energía suficiente para disociar el N_2 . Además, el N_2 no absorbe los fotones con facilidad, incluso cuando poseen la energía suficiente. Como resultado, se forma muy poco nitrógeno atómico en la atmósfera superior por la fotodisociación de N_2 .

Fotoionización

En 1901 Guillermo Marconi recibió una señal de radio en St. John's, Terranova, que fue transmitida desde Land's End, Inglaterra, a unos 2,900 km de distancia. Debido a que las personas en ese entonces pensaban que las ondas de radio viajaban en línea recta, asumieron que la curvatura de la superficie de la Tierra haría que la radiocomunicación a grandes distancias sería prácticamente imposible. El exitoso experimento de Marconi sugirió que la atmósfera terrestre afecta de manera sustancial la propagación de las ondas de radio. Su descubrimiento dio lugar a un estudio intensivo de la atmósfera superior. Aproximadamente en 1924, mediante estudios experimentales se demostró la existencia de electrones en la atmósfera superior.

Para cada electrón presente en la atmósfera superior, debe existir una partícula correspondiente con carga positiva. Los electrones en la atmósfera superior se deben en su mayoría a la **fotoionización** de las moléculas, provocada por la radiación solar. La fotoionización ocurre cuando una molécula absorbe radiación y la energía absorbida ocasiona la emisión de un electrón por parte de la molécula. Ésta entonces se convierte en un ion de carga positiva. De esta manera, para que ocurra la fotoionización, una molécula debe absorber un fotón, y éste debe tener suficiente energía para eliminar un electrón. [\(Sección 7.4\)](#)

TABLA 18.2 ■ Procesos de ionización, energías de ionización y longitudes de onda máximas capaces de provocar una ionización

Proceso	Energía de ionización	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
$\text{N}_2 + h\nu \longrightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	1495	80.1
$\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	1205	99.3
$\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{O}^+ + \text{e}^-$	1313	91.2
$\text{NO} + h\nu \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$	890	134.5

En la tabla 18.2 [■](#) aparecen algunos de los procesos de ionización más importantes que ocurren en la atmósfera por arriba de los 90 km, junto con las energías de ionización y $\lambda_{\text{máx}}$, la longitud de onda máxima de un fotón capaz de provocar una ionización. Los fotones con suficiente energía para provocar la ionización tienen longitudes de onda ubicadas en el extremo de alta energía de la región ultravioleta del espectro electromagnético. Estas longitudes de onda se eliminan totalmente por filtración de la radiación que llega a la Tierra, debido a que se absorben en la atmósfera superior.

18.3 OZONO EN LA ATMÓSFERA SUPERIOR

Mientras el N_2 , O_2 y el oxígeno atómico absorben fotones que tienen longitudes de onda más cortas que los 240 nm, el ozono, O_3 , es el absorbente principal de los fotones que tienen longitudes de onda que van de los 240 a 310 nm, en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El ozono nos protege de estos peligrosos fotones de alta energía, los cuales de otra manera penetrarían la superficie de la Tierra. Consideremos la manera en que se forma el ozono en la atmósfera superior y cómo absorbe los fotones.

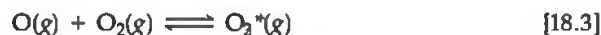
Por debajo de los 90 km de altitud, la mayor parte de la radiación con longitud de onda corta que es capaz de provocar la fotoionización ya ha sido absorbida. Sin embargo, la radiación capaz de disociar una molécula de O_2 es lo suficientemente intensa como para que la fotodisociación del O_2 (Ecuación 18.1) siga siendo importante hasta una altitud de 30 km. En la región entre los 30 y 90 km, la concentración de O_2 es mucho mayor que la del oxígeno atómico. Por lo tanto, los átomos de oxígeno que se forman en esta región chocan con frecuencia con las moléculas de O_2 , y el resultado es la formación del ozono, O_3 :



El asterisco arriba del O_3 indica que la molécula de ozono contiene un exceso de energía. La reacción en la ecuación 18.2 libera 105 kJ/mol. Esta energía debe transferirse hacia afuera de la molécula de O_3^* en un tiempo muy corto o de lo contrario la molécula se separará de nuevo en O_2 y $:\ddot{\text{O}}$ una descomposición que es inversa al proceso por el cual se forma O_3^* .

Una molécula de O_3^* rica en energía puede liberar su energía en exceso mediante la colisión con otro átomo o molécula y al transferirle algo de su energía en exceso. Representemos como M al átomo o molécula con la cual colisiona el O_3^* (por lo general M es N_2 u O_2 , debido a que son las moléculas más abundantes en la atmósfera). La formación de O_3^* y la transferencia de energía en exceso a M se puede

resumir con las siguientes ecuaciones (donde los átomos de O aparecen sin los electrones de valencia):



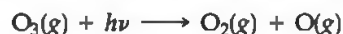
La velocidad a la cual se forma el O_3 , de acuerdo con las ecuaciones 18.3 y 18.4, depende de dos factores que varían en direcciones opuestas al aumento de la altitud. Primero, la formación de O_3^* de acuerdo con la ecuación 18.3, depende de la presencia de átomos de O. A bajas altitudes la mayor parte de la radiación con la suficiente energía para disociar el O_2 ha sido absorbida; por lo tanto, la formación de O se ve favorecida a grandes altitudes. Segundo, tanto la ecuación 18.3 como la 18.4 dependen de las colisiones moleculares. ∞ (Sección 14.5) La concentración de las moléculas es mayor a bajas altitudes, y también la frecuencia de las colisiones entre O y O_2 (Ecuación 18.3) y entre O_3^* y M (Ecuación 18.4) son más grandes a bajas altitudes. Debido a que estos procesos varían con la altitud en sentidos opuestos, la velocidad más grande de formación del O_3 ocurre en una banda a una altitud aproximada de 50 km, cerca de la estratopausa [Figura 18.1(a)]. En general, cerca de 90% del ozono de la Tierra se encuentra en la estratosfera, entre altitudes de 10 a 50 km.

Una vez formada, una molécula de ozono no dura mucho. El ozono es capaz de absorber radiaciones solares, las cuales descomponen la molécula de nuevo en O_2 y O. Debido a que sólo se requieren 105 kJ/mol para este proceso, los fotones con longitudes de onda más cortas que los 1140 nm tienen la energía suficiente para fotodisociar el O_3 . Sin embargo, la mayor parte de las emisiones del Sol se concentran en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético (Figura 18.3). Los fotones con longitudes de onda más cortas que 300 nm son lo suficientemente energéticos para romper muchos tipos de enlaces químicos sencillos. De esta manera, la "protección de la capa de ozono" es esencial para nuestro bienestar. Sin embargo, las moléculas de ozono que forman esta importante capa contra la radiación de alta energía representan solamente una fracción diminuta de los átomos de oxígeno presentes en la estratosfera, debido a que continuamente se destruyen incluso al momento de formarse.

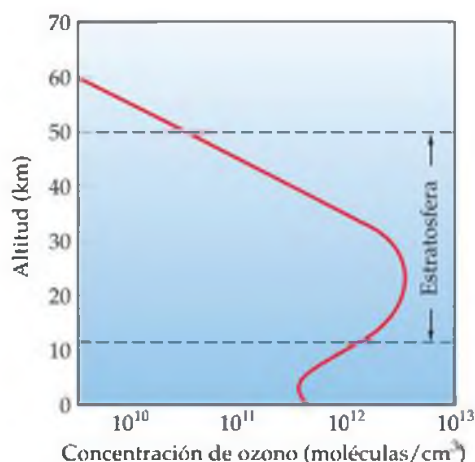
PIÉNSELO UN POCO

Vea la figura 18.3. De acuerdo con las áreas bajo las curvas relativas, ¿qué fracción de la radiación con longitudes de onda en la región ultravioleta del espectro electromagnético se absorben en la atmósfera superior?

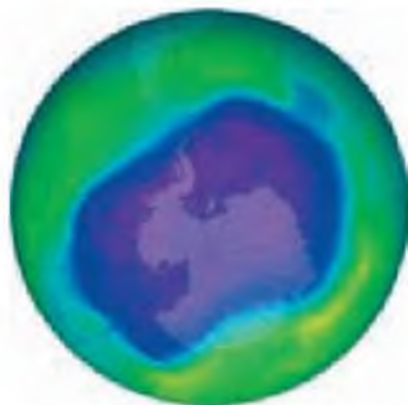
La fotodescomposición del ozono invierte la reacción que lo forma. Por lo tanto tenemos un proceso cíclico para la formación del ozono y su descomposición, que puede resumirse de la siguiente forma:



El primer y el tercer procesos son fotoquímicos; utilizan un fotón solar para iniciar la reacción química. El segundo y el cuarto procesos son reacciones químicas exotérmicas. El resultado neto de los cuatro procesos es un ciclo en el cual la energía radiante solar se convierte en energía térmica. El ciclo del ozono en la estratosfera es responsable del incremento de la temperatura que alcanza su punto máximo en la estratopausa, como ilustra la figura 18.1(a).



▲ **Figura 18.4 Adelgazamiento de la capa de ozono.** Variación de la concentración del ozono en la atmósfera como una función de la altitud.



▲ **Figura 18.5 Mapa del ozono total presente en el hemisferio sur, tomado el 24 de septiembre de 2006 desde un satélite en órbita.** Los diferentes colores representan las concentraciones distintas de ozono. El área central, la cual se encuentra sobre la Antártida, es un agujero de ozono, el área con menor cantidad de ozono.

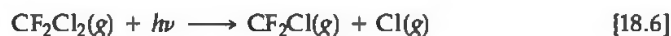
El esquema descrito para la formación y descomposición de las moléculas de ozono explica algunos de los hechos, pero no todos, acerca de la capa de ozono. Ocurren muchas reacciones químicas que involucran otras sustancias además del oxígeno. Debemos considerar también los efectos de la turbulencia y de los vientos que se mezclan en la estratosfera. Resulta una imagen muy compleja. El resultado general de las reacciones de formación y eliminación de ozono, acopladas con la turbulencia atmosférica y otros factores, produce un perfil del ozono en la atmósfera superior como el que se muestra en la parte izquierda de la figura 18.4 ◀, con una concentración de ozono máxima que ocurre a una altitud aproximada de 30 km.

Adelgazamiento de la capa de ozono

La capa de ozono protege la superficie terrestre de la dañina radiación ultravioleta. El monitoreo satelital del ozono, que comenzó en 1978, ha revelado un adelgazamiento de la capa de ozono en la estratosfera que es particularmente severo sobre la Antártida, un fenómeno conocido como *agujero de ozono* (Figura 18.5 ◀). El primer documento científico al respecto apareció en 1985.

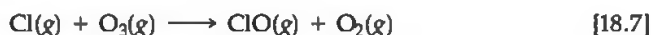
En 1995, se otorgó el premio Nobel de química a F. Sherwood Rowland, Mario Molina y Paul Crutzen por sus estudios sobre el adelgazamiento de la capa de ozono. En 1970 Crutzen demostró que los óxidos de nitrógeno presentes en la naturaleza destruyen el ozono de manera catalítica. En 1974, Rowland y Molina reconocieron que el cloro de los **clorofluorocarbonos** (CFC) podría adelgazar la capa de ozono. Estas sustancias, principalmente el CFCl_3 y el CF_2Cl_2 , se han utilizado mucho como propelentes en los atomizadores, como gas refrigerante y de aire acondicionado, y como agentes que forman espuma para los plásticos. Son virtualmente no reactivos en la atmósfera inferior. Asimismo, son insolubles en agua de manera relativa y, como consecuencia, la lluvia no los elimina de la atmósfera ni de los océanos mediante disolución. Desafortunadamente, la falta de reactividad que los hace comercialmente útiles les permite sobrevivir en la atmósfera y difundirse poco a poco en la estratosfera. Se estima que varios millones de toneladas de clorofluorocarbonos están en la actualidad presentes en la atmósfera.

Como los CFCs se difunden en la estratosfera, se exponen a la radiación de alta energía, la cual puede provocar fotodisociación. Los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$ son mucho más débiles que los enlaces $\text{C}-\text{F}$ (Tabla 8.4). Como resultado, en presencia de luz se forman con más facilidad los átomos libres de cloro con longitudes de onda que van de los 190 a 225 nm, como muestra la siguiente ecuación para el CF_2Cl_2 :



Los cálculos sugieren que la formación del átomo de cloro ocurre a la mayor velocidad a una altitud aproximada de 30 km, la altitud a la cual el ozono se encuentra en su concentración más elevada.

El cloro atómico reacciona con facilidad con el ozono para formar monóxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular (O_2).



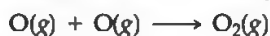
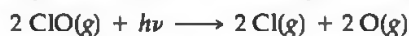
La ecuación 18.7 representa una ley de velocidad de segundo orden con una constante de velocidad muy grande:

$$\text{Velocidad} = k[\text{Cl}][\text{O}_3] \quad k = 7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ a } 298 \text{ K} \quad [18.8]$$

Bajo ciertas condiciones el ClO generado en la ecuación 18.7 puede reaccionar para regenerar átomos de Cl libres. Una manera en la que puede suceder esto es mediante la fotodisociación del ClO :



Los átomos de Cl generados en las ecuaciones 18.6 y 18.9 pueden reaccionar con más O_3 , de acuerdo con la ecuación 18.7. El resultado es una secuencia de reacciones que llevan a cabo la descomposición de átomos de O_3 a O_2 catalizada mediante átomos de Cl , como muestra el siguiente mecanismo multietapas:



Simplificamos la ecuación eliminando las especies iguales de cada lado y obtenemos



Debido a que la velocidad de la ecuación 18.7 aumenta de manera lineal con $[\text{Cl}]$, la velocidad a la que el ozono se destruye aumenta al aumentar la cantidad de átomos de Cl. De esta manera, mientras más grande sea la cantidad de CFCs que se difunden en la estratosfera, más rápida será la destrucción de la capa de ozono. Las velocidades de difusión de las moléculas de la troposfera en la estratosfera son lentas. Sin embargo, se ha observado un adelgazamiento de la capa de ozono sobre el polo sur, sobre todo durante los meses de septiembre y octubre (Figura 18.5).

Debido a los problemas ambientales asociados con los CFCs, se han tomado medidas para limitar su fabricación y su uso. La medida más importante fue la firma en 1987 del Protocolo de Montreal sobre sustancias que adelgazan la capa de ozono, en la cual las naciones participantes acordaron reducir la producción de CFCs. En 1992 se establecieron límites más estrictos cuando los representantes de aproximadamente 100 naciones acordaron prohibir la fabricación y uso de CFCs a partir de 1996. Desde entonces, el tamaño del agujero de ozono ha disminuido. Sin embargo, debido a que los CFCs tienen muy baja reactividad y debido a que se difunden de manera muy lenta en la estratosfera, los científicos estiman que el adelgazamiento de la capa de ozono continuará por muchos años más.  (Sección 1.4, “La química en acción: La historia del agujero”)

¿Qué sustancias han remplazado a los CFCs? En la actualidad la principal alternativa son los hidrofluorocarbonos, compuestos en los cuales los enlaces C—H reemplazan a los enlaces C—Cl de los CFCs. Uno de los compuestos que se usa hoy en día es el CH_2FCF_3 , conocido como HFC-134a.

No existen CFCs de forma natural, pero algunas fuentes naturales suministran cloro y bromo en la atmósfera y, al igual que los halógenos de los CFCs, estos átomos de Cl y Br presentes en la naturaleza pueden participar en las reacciones que contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono. Las principales fuentes naturales son el bromuro de metilo y el cloruro de metilo, CH_3Br y CH_3Cl . Se estima que estas moléculas contribuyen con menos de un tercio del total de Cl y Br en la atmósfera; los dos tercios sobrantes son el resultado de las actividades humanas. Los volcanes son una fuente de HCl, pero por lo general, el HCl que liberan reacciona con agua en la troposfera y no llega a la atmósfera superior.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál proceso que involucra a los CFCs genera una sustancia que inicia la descomposición catalítica del ozono? Identifique el catalizador.

18.4 QUÍMICA DE LA TROPOSFERA

La troposfera consta primordialmente de N_2 y O_2 , los cuales forman el 99% de la atmósfera terrestre en el nivel del mar (Tabla 8.1). Otros gases, aunque presentes en concentraciones muy bajas, pueden tener efectos mayores en nuestro ambiente. La tabla 18.3  muestra las fuentes principales y las concentraciones típicas de algunos de los componentes menores importantes de la troposfera. Muchas de estas sustancias se presentan sólo en una cantidad limitada en el ambiente natural, pero exhiben concentraciones mucho más grandes en ciertas áreas debido a las actividades humanas. En esta sección explicaremos las características más importantes de algunas de estas sustancias y sus funciones químicas como contaminantes del aire. Como veremos, la mayoría se forma como resultado directo o indirecto del gran uso de las reacciones de combustión.

TABLA 18.3 ■ Fuentes y concentraciones típicas de algunos componentes menores de la atmósfera

Componente menor	Fuentes	Concentraciones típicas
Dióxido de carbono, CO ₂	Descomposición de materia orgánica; se libera en los océanos; combustión de combustibles fósiles	375 ppm en toda la troposfera
Monóxido de carbono, CO	Descomposición de materia orgánica; procesos industriales; combustión de combustibles fósiles	0.05 ppm en aire no contaminado; 1-50 ppm en áreas de tráfico urbano
Metano, CH ₄	Descomposición de materia orgánica; percolado de gas natural	1.77 ppm en toda la troposfera
Óxido nítrico, NO	Descargas eléctricas; motores de combustión interna; combustión de materia orgánica	0.01 ppm en aire no contaminado; 0.02 ppm en smog
Ozono, O ₃	Descargas eléctricas; difusión desde la estratosfera; smog fotoquímico	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.5 ppm en smog fotoquímico
Dióxido de azufre, SO ₂	Gases volcánicos; incendios forestales; acción bacterial; combustión de combustibles fósiles; procesos industriales	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.1-2 ppm en un ambiente urbano contaminado

TABLA 18.4 ■ Concentraciones medias de contaminantes atmosféricos en una atmósfera urbana típica

Contaminante	Concentración (ppm)
Monóxido de carbono	10
Hidrocarburos	3
Dióxido de azufre	0.08
Óxidos de nitrógeno	0.05
Oxidantes totales (ozono y otros)	0.02

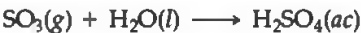
Compuestos del azufre y lluvia ácida

Los compuestos que contienen azufre están presentes en cierta cantidad en la naturaleza, en una atmósfera no contaminada. Se originan durante la descomposición bacteriana de la materia orgánica, en los gases volcánicos, y de otras fuentes que aparecen en la tabla 18.3. La cantidad de compuestos que contienen azufre que se liberan en la atmósfera a nivel mundial a partir de fuentes naturales es de aproximadamente 24×10^{12} g por año, lo que es menor que la cantidad generada por actividades humanas (aproximadamente 79×10^{12} g por año). Los compuestos del azufre, principalmente el dióxido de azufre, SO₂, están entre los contaminantes más desagradables y nocivos de los gases contaminantes comunes. La tabla 18.4 muestra las concentraciones de varios gases contaminantes en un ambiente urbano típico (uno no tan afectado por el smog). De acuerdo con estos datos, el nivel de dióxido de azufre es de 0.08 ppm o más, durante aproximadamente la mitad del tiempo. Esta concentración es mucho menor que la de los otros contaminantes, principalmente el monóxido de carbono. No obstante, el SO₂ se considera como el riesgo más serio para la salud entre los contaminantes que se muestran, sobre todo para las personas con dificultades respiratorias.

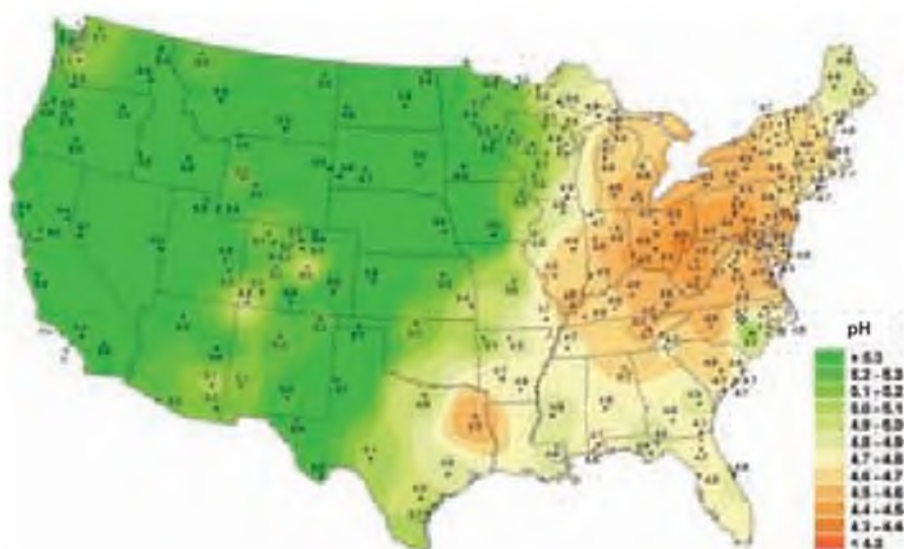
La combustión de carbón genera cerca del 65% del SO₂ que se libera al año en Estados Unidos. La mayor parte de esta cantidad corresponde a la quema de carbón de las plantas eléctricas de energía, las cuales generan aproximadamente el 50% de la electricidad. El grado en que las emisiones de SO₂ puedan llegar a ser un problema durante la quema de carbón depende del nivel de concentración de azufre. Debido a la preocupación relacionada con la contaminación por SO₂, el carbón bajo en azufre tiene mayor demanda y por lo tanto es más costoso. La mayor parte del carbón del este del Mississippi es relativamente alto en contenido de azufre, de hasta 6% en masa. La mayor parte del carbón de los estados del oeste de Estados Unidos tiene un menor contenido de azufre. Sin embargo, este carbón tiene también menor contenido calorífico por unidad de masa de carbón, de modo que la diferencia en el contenido de azufre por unidad de calor que se produce no es tan grande como con frecuencia se asume.

En China, la cual obtiene el 70% de su energía total del carbón, es el principal generador de SO₂ del mundo, produciendo alrededor de 24×10^{12} g de SO₂ al año de acuerdo con los cálculos oficiales en China y aproximadamente 34×10^{12} g de acuerdo con otras fuentes. Como resultado, dicha nación tiene el mayor problema de contaminación por SO₂.

El dióxido de azufre es nocivo tanto para la salud humana como para sus pertenencias; además, el SO₂ atmosférico se puede oxidar para formar SO₃ mediante rutas distintas (como la reacción con O₂ o O₃). Cuando el SO₃ se disuelve en agua, produce ácido sulfúrico, H₂SO₄:



Muchos de los efectos ambientales que se atribuyen al SO₂ en realidad se deben al H₂SO₄. La presencia de SO₂ en la atmósfera y el ácido sulfúrico que produce dan como resultado el fenómeno llamado **lluvia ácida** (los óxidos de nitrógeno, los cuales for-



▲ **Figura 18.6** Valores de pH de las fuentes de agua dulce en Estados Unidos, 2005. Los puntos numerados indican las ubicaciones de las estaciones de monitoreo.

man ácido nítrico, también contribuyen mucho a la lluvia ácida). De forma natural, el agua de lluvia no contaminada es ácida y por lo general tiene un pH de aproximadamente 5.6. La fuente principal de su acidez natural es el CO_2 , el cual reacciona con agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3 . Por lo general, la lluvia ácida tiene un pH de alrededor de 4. Esta acidez ha afectado a muchos lagos del norte de Europa, del norte de Estados Unidos y de Canadá, lo que ha reducido las poblaciones de peces y han afectado partes de las redes ecológicas dentro de los lagos y bosques circundantes.

El pH de la mayoría de las aguas naturales que contienen organismos vivos está entre 6.5 y 8.5, pero como muestra la figura 18.6 ▲ los valores de pH del agua dulce están por debajo de 6.5 en muchas partes de Estados Unidos. A niveles de pH por debajo de 4.0, se mueren todos los vertebrados, la mayoría de los invertebrados y muchos de los microorganismos. Los lagos más susceptibles al daño son aquellos con bajas concentraciones de iones básicos, como HCO_3^- , los cuales actúan como amortiguadores en contra de los cambios del pH. Más de 300 lagos en el estado de Nueva York no contienen peces, y 140 lagos en Ontario, Canadá, carecen de vida. La lluvia ácida que al parecer mató a los organismos en estos lagos tiene su origen a cientos de kilómetros en contra del viento en el Valle de Ohio y en las regiones de los Grandes Lagos. Algunas de estas regiones se están recuperando conforme disminuyen las emisiones de azufre de la combustión de los combustibles fósiles, en parte debido a la Ley del Aire Limpio, la cual ha dado como resultado una reducción de más del 40% de las emisiones de SO_2 de las plantas de energía desde 1980.

Debido a que los ácidos reaccionan con metales y con carbonatos, la lluvia ácida es corrosiva tanto para los metales como para los materiales de piedra para la construcción. Por ejemplo, el mármol y la piedra caliza, cuyo componente principal es el CaCO_3 , son muy vulnerables al ataque de la lluvia ácida (Figura 18.7 ►). Cada año se pierden miles de millones de dólares debido a la corrosión causada por la contaminación por SO_2 .

Una manera de reducir la cantidad de SO_2 liberado al ambiente es eliminar el azufre del carbón y del petróleo antes de quemarlos. Aunque difíciles y costosos, se han desarrollado varios métodos para eliminar el SO_2 de los gases que se forman cuando se lleva a cabo la combustión del carbón y el petróleo. Por ejemplo, puede inyectarse piedra caliza pulverizada (CaCO_3) al horno de una planta de energía, donde se descompone en cal (CaO) y en dióxido de carbono:



Luego el CaO reacciona con SO_2 para formar sulfito de calcio:



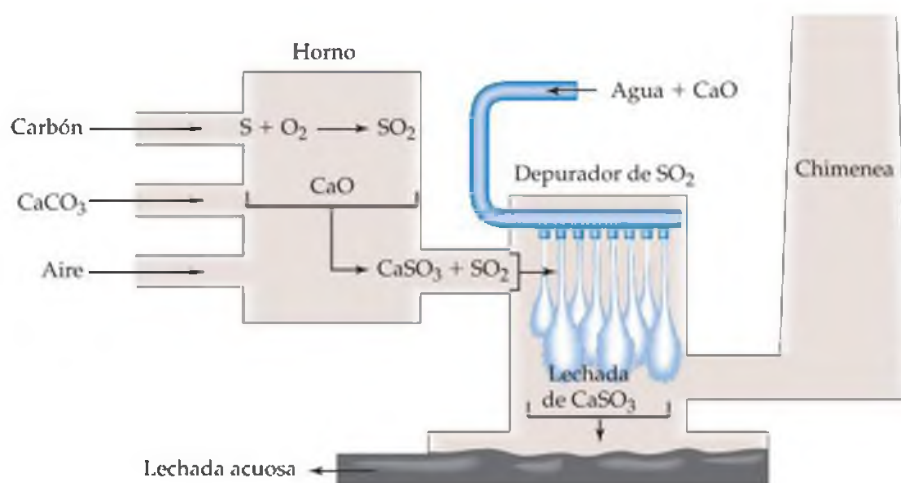
(a)



(b)

▲ **Figura 18.7** Daño por lluvia ácida. (a) Esta estatua del Field Museum, en Chicago, muestra los efectos de la corrosión ocasionada por la lluvia ácida y los contaminantes atmosféricos. (b) La misma estatua después de su restauración.

► **Figura 18.8 Método común para eliminar el SO_2 del combustible quemado.** La piedra caliza pulverizada se descompone en CaO , el cual reacciona con SO_2 para formar CaSO_3 . El CaSO_3 y cualquier SO_2 sin reaccionar entran en una cámara de purificación llamada depurador, en donde un baño de CaO y agua convierte el SO_2 restante en CaSO_3 y precipita el CaSO_3 en un residuo acuoso conocido como lechada.



Las partículas sólidas de CaSO_3 , así como la mayor parte del SO_2 que no ha reaccionado puede eliminarse del gas del horno haciéndolo pasar a través de una suspensión acuosa de cal (Figura 18.8▲). Sin embargo, no se elimina todo el SO_2 y, dadas las enormes cantidades de carbón y de petróleo que se queman a nivel mundial, es probable que la contaminación por SO_2 seguirá siendo un problema por algún tiempo.

PIÉNSELO UN POCO

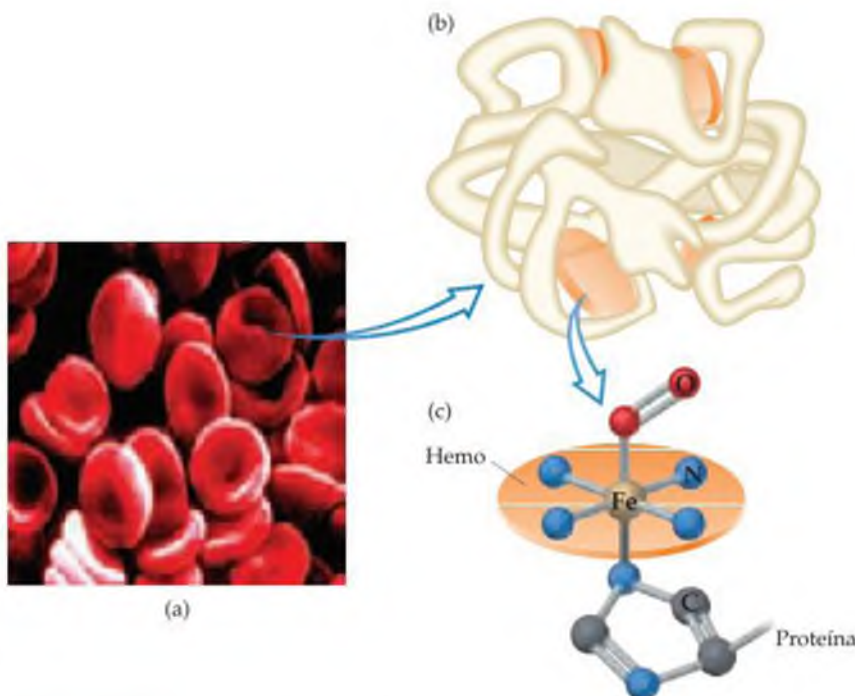
¿Qué comportamiento químico está asociado con los óxidos de azufre que originan la lluvia ácida?

Monóxido de carbono

El monóxido de carbono se forma por la combustión incompleta de materiales que contienen carbono, como los combustibles fósiles. En términos de la masa total, el CO es el más abundante de todos los gases contaminantes. El nivel de CO presente

en el aire no contaminado es muy bajo, aproximadamente de 0.05 ppm. La cantidad de CO total estimada en la atmósfera es de aproximadamente 5.2×10^{14} g. Tan sólo en Estados Unidos, se producen alrededor de 1×10^{14} g de CO cada año, de los cuales aproximadamente dos tercios de los cuales provienen de los automóviles.

El monóxido de carbono es una molécula relativamente poco reactiva y por consecuencia no representa una amenaza directa para la vegetación o los materiales. Sin embargo, afecta a los humanos. Tiene la capacidad inusual de enlazarse fuertemente con la **hemoglobina**, la proteína de los glóbulos rojos que contienen hierro [Figura 18.9(a)◀] que transporta el oxígeno en la sangre. La hemoglobina consta de cuatro cadenas proteínicas unidas entre sí por fuerzas intermoleculares débiles en un cúmulo [Figura 18.9(b)]. Cada cadena proteínica tiene una molécula hemo dentro de sus pliegues. En la figura 18.9(c) podemos ver la estructura esquemática del hemo. Observe que el hierro está situado en el centro de un plano de cuatro átomos de nitrógeno. Una molécula de hemoglobina en los pulmones captura una molécula de O_2 , la cual reacciona con el átomo de hierro



▲ **Figura 18.9 La hemoglobina unida al O_2 y CO .** Los glóbulos rojos (a) contienen hemoglobina (b). La hemoglobina contiene cuatro unidades hemo, cada una de las cuales puede unirse a una molécula de O_2 (c). Cuando se expone al CO , el hemo enlaza de manera preferente al CO que al O_2 .

para formar una especie llamada *oxihemoglobina*, abreviada como HbO_2 . Conforme la sangre circula, la molécula de oxígeno se libera en los tejidos para ser utilizada en el metabolismo celular, es decir, para los procesos químicos que se llevan a cabo en la célula. ∞ (Sección 17.2, “La química y la vida: La sangre como una disolución amortiguadora”)

Al igual que el O_2 , el CO también se enlaza fuertemente con el hierro de la hemoglobina. Al complejo se le llama *carboxihemoglobina* y está representada como COHb . La constante de equilibrio de enlace de la hemoglobina humana del CO es alrededor de 210 veces mayor que la del O_2 . Como resultado, una cantidad relativamente pequeña de CO puede desactivar una fracción sustancial de la hemoglobina en la sangre para transportar oxígeno. Por ejemplo, una persona que respira aire que contiene sólo 0.1% de CO inhala suficiente CO después de unas horas de respiración y convierte hasta un 60% de la hemoglobina en COHb , y por consiguiente reduce en un 60% la capacidad normal de la sangre para transportar oxígeno.

Bajo condiciones normales un no fumador que respira aire no contaminado tiene un COHb de 0.3 a 0.5% en el flujo sanguíneo. Esta cantidad proviene principalmente de la producción de pequeñas cantidades de CO durante el proceso químico normal del cuerpo y a partir de la pequeña cantidad de CO presente en el aire limpio. La exposición a grandes concentraciones de CO provoca el aumento en el nivel de COHb , el cual a su vez deja menos sitios de la Hb en donde el O_2 pueda unirse. Si el nivel de COHb es demasiado alto, el transporte de oxígeno se interrumpe y sobreviene la muerte. Debido a que el CO es incoloro e inodoro, el envenenamiento por CO ocurre con muy pocas señales de advertencia. Los dispositivos de combustión ventilados de manera inapropiada, como las linternas y estufas de keroseno, representan por tanto un peligro de salud potencial (Figura 18.10 ▶).



▲ **Figura 18.10 Advertencias sobre el monóxido de carbono.** Las linternas y las estufas de keroseno tienen etiquetas de advertencia con respecto a su uso en espacios cerrados, como una habitación interior. La combustión incompleta puede producir monóxido de carbono, CO , incoloro e inodoro, el cual es tóxico.

Óxidos de nitrógeno y esmog fotoquímico

Los óxidos de nitrógeno son los componentes principales del esmog, un fenómeno con el que los habitantes de las ciudades están familiarizados. El término *esmog* se refiere a una condición particular de la contaminación que es desagradable en ciertos ambientes urbanos, y que ocurre cuando las condiciones climáticas producen una masa de aire relativamente estancada. El esmog se hizo famoso en Los Ángeles, pero como en la actualidad también es común en otras áreas urbanas, se puede describir con más precisión como **esmog fotoquímico**, debido a que los procesos fotoquímicos desempeñan una función más importante en su formación (Figura 18.11 ▶).

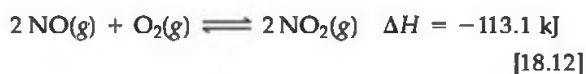
La mayoría de las emisiones de óxido de nitrógeno (aproximadamente el 50%) proviene de los automóviles, los autobuses y otras formas de transporte. El óxido nítrico, NO , se forma en cantidades pequeñas dentro de los cilindros de los motores de combustión interna por la combinación directa del nitrógeno y el oxígeno.



Como vimos en el recuadro “La química en acción” de la sección 15.7, la constante de equilibrio K de esta reacción se incrementa de aproximadamente 10^{-15} a 300 K (cerca de la temperatura ambiente) alrededor de 0.05 a 2400 K (aproximadamente la temperatura en el cilindro de un motor durante la combustión). De esta forma, la reacción es más favorable a altas temperaturas. De hecho, se forma algo de NO en cualquier combustión a alta temperatura. Como resultado, las plantas de energía eléctrica también contribuyen de manera importante a la contaminación por óxido de nitrógeno.

Antes de la instalación de los dispositivos de control de contaminantes en los automóviles, los niveles normales de emisión de NO_x eran de 4 gramos por milla (g/mi) (la x es 1 o 2, debido a que se forma tanto NO como NO_2 , aunque predomina el NO). A partir de 2004, los estándares de emisión de NO_x de los automóviles requieren una reducción en etapas a 0.07 g/mi para el 2009. La tabla 18.5 ▶ resume los estándares federales en Estados Unidos para las emisiones de hidrocarburos y NO_x desde 1975 así como los estándares más restrictivos reforzados en California.

En el aire, el óxido nítrico (NO) se oxida con facilidad para formar dióxido de nitrógeno (NO_2):



▲ **Figura 18.11 Esmog fotoquímico.** El esmog se produce principalmente por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de los automóviles.

TABLA 18.5 ■ Estándares nacionales en Estados Unidos para las emisiones del escape de los automotores*

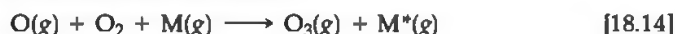
Año	Hidrocarburos (g/mi)	Óxidos de nitrógeno (g/mi)
1975	1.5 (0.9)	3.1 (2.0)
1980	0.41 (0.41)	2.0 (1.0)
1985	0.41 (0.41)	1.0 (0.4)
1990	0.41 (0.41)	1.0 (0.4)
1995	0.41 (0.25)	0.4 (0.4)
2004	0.075 (0.05)	0.07 (0.05)

*Los estándares de California aparecen en paréntesis

La constante de equilibrio para esta reacción disminuye de alrededor de 10^{12} a 300 K, a aproximadamente 10^{-5} a 2400 K. La fotodisociación de NO_2 inicia las reacciones asociadas con el smog fotoquímico. La disociación de NO_2 en NO y O requiere 304 kJ/mol, lo que corresponde a una longitud de onda del fotón igual a 393 nm. Por consiguiente, a la luz del Sol el NO_2 experimenta una disociación para formar NO y O :



El oxígeno atómico formado experimenta varias reacciones posibles, una de las cuales produce ozono, como describimos antes:



El ozono es un componente clave en el smog fotoquímico. Aunque es un filtro de UV esencial en la atmósfera superior, el ozono es un contaminante indeseable en la troposfera. Es demasiado reactivo y tóxico, y respirar aire que contiene cantidades apreciables de ozono puede ser muy peligroso para las personas que sufren de asma, atletas y personas de edad avanzada. Por consiguiente, tenemos dos problemas con el ozono: cantidades excesivas en muchos ambientes urbanos, en donde es peligroso, y la disminución en la estratosfera, en donde es vital.

Además de los óxidos de nitrógeno y del monóxido de carbono, un motor de automóvil emite también *hidrocarburos* que no se quemaron y son contaminantes. Estos compuestos orgánicos, que están formados por completo de carbono e hidrógeno, son los componentes principales de la gasolina (Sección 25.3) y son los constituyentes más importantes del smog. Un motor típico sin un control de emisiones eficaz emite aproximadamente de 10 a 15 gramos de estos compuestos por milla. Los estándares actuales requieren que las emisiones de hidrocarburos sean menores a 0.75 gramos por milla. Los organismos vivos también emiten hidrocarburos de forma natural (vea el recuadro “Una panorámica detallada”, más adelante en esta sección).

La reducción o eliminación del smog requiere que los componentes esenciales para su formación se eliminen del escape de los automóviles. Los convertidores catalíticos están diseñados para reducir de manera drástica los niveles de NO_x y de hidrocarburos, dos de los componentes más importantes del smog.  (Sección 14.7, “La química en acción: Convertidores catalíticos”)



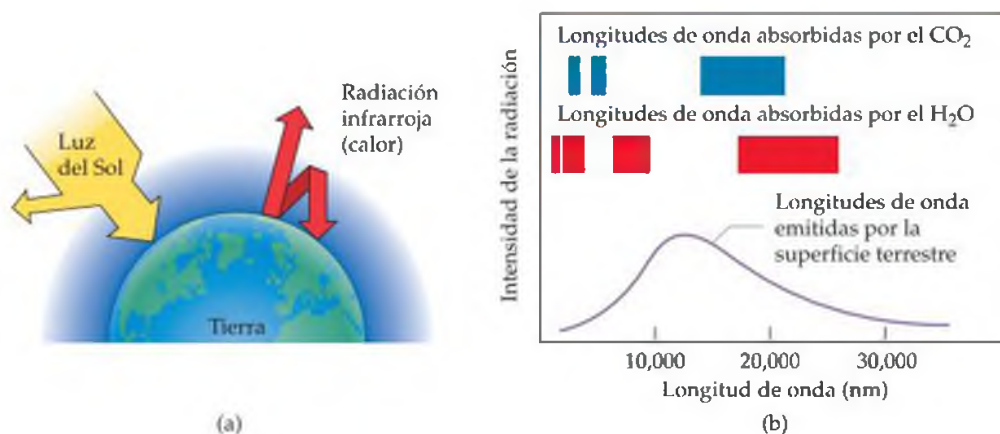
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál reacción fotoquímica en la que intervienen los óxidos de nitrógeno inicia la formación del smog fotoquímico?

Vapor de agua, dióxido de carbono y clima

Ya vimos cómo la atmósfera hace posible la vida en la Tierra como la conocemos al impedir el paso de la radiación nociva de longitud de onda corta. Además, la atmósfera es esencial para mantener una temperatura moderada y razonablemente uniforme en la superficie del planeta. Los dos componentes atmosféricos de mayor importancia para mantener la temperatura de la superficie terrestre son el dióxido de carbono y el agua. Sin ellos, la temperatura promedio de la superficie terrestre sería de 254 K, una temperatura demasiado baja para mantener la vida.

En general, la Tierra se encuentra en equilibrio térmico con su entorno. Esto significa que la Tierra irradia energía hacia el espacio a una velocidad igual a la velocidad a la cual absorbe energía del Sol. El Sol tiene una temperatura superficial de aproximadamente 6000 K. Como se ve desde el espacio exterior, la Tierra es relativamente fría (254 K). La temperatura de un objeto determina la distribución de las longitudes de onda de la radiación que emite.  (Sección 6.2) ¿Por qué la Tierra, vista desde el exterior de su atmósfera, aparenta ser más fría que la temperatura que por lo general experimentamos en la superficie? La troposfera es transparente a la luz visible pero no a la radiación infrarroja. La figura 18.12  muestra la distribución de la radiación en la superficie de la Tierra y las longitudes de onda que absorbe el vapor de agua en la atmósfera y el dióxido de carbono. De acuerdo con la gráfica, estos gases atmosféricos absorben la mayor parte de la radiación que va hacia el exterior desde la superficie terrestre. Al hacerlo, ayudan a mantener una temperatura uniforme y habitable en la superficie al mantener encerrada, por así decirlo, la radiación infrarroja, que percibimos como calor.



◀ **Figura 18.12** ¿Por qué la Tierra parece tan fría desde el espacio exterior? (a) El dióxido de carbono y el agua de la atmósfera absorben ciertas longitudes de onda de la radiación infrarroja, la que contribuye a impedir que la energía escape de la superficie terrestre. (b) La distribución de las longitudes de onda que absorbe el CO₂ y el H₂O comparados con las longitudes de onda emitidas por la superficie terrestre.

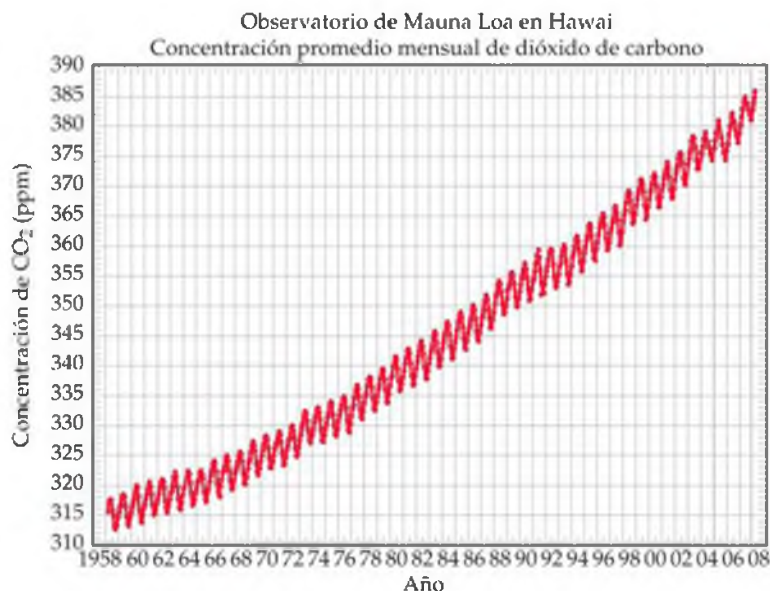
A la influencia del H₂O, CO₂ y otros gases atmosféricos sobre la temperatura de la Tierra se le llama *efecto invernadero*, debido a que estos gases que atrapan calor actúan de forma muy parecida al vidrio de un invernadero. Asimismo, a estos gases se les llama *gases invernadero*.

El vapor de agua es el que más contribuye al efecto invernadero. La presión parcial del vapor de agua en la atmósfera varía de manera importante de un sitio a otro y de un momento a otro, pero por lo general es más elevado cerca de la superficie terrestre y disminuye en gran medida al aumentar la altura. Debido a que el vapor de agua absorbe mucha radiación infrarroja, desempeña la función más importante en el mantenimiento de la temperatura atmosférica durante la noche, cuando la superficie emite radiación hacia el espacio y no recibe energía solar. En climas desérticos muy secos, donde la concentración de vapor de agua es inusualmente baja, puede sentirse mucho calor durante el día pero mucho frío durante la noche. En ausencia de una gran capa de vapor de agua que absorba y luego irradie parte de la radiación infrarroja de regreso a la Tierra, la superficie pierde esta radiación en el espacio y se enfría muy rápido.

El dióxido de carbono desempeña una secundaria, pero muy importante función en el mantenimiento de la temperatura de la superficie. La quema de combustibles fósiles a nivel mundial, principalmente carbón y petróleo, a gran escala en la era moderna han incrementado de manera importante el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera. Por ejemplo, para tener una idea de la cantidad de CO₂ producido por la combustión de hidrocarburos y otras sustancias que contienen carbono, las cuales son componentes de los combustibles fósiles, considere la combustión del butano, C₄H₁₀. La combustión de 1.00 g de C₄H₁₀ produce 3.03 g de CO₂. ∞ (Sección 3.6) De forma similar, un galón (3.78 L) de gasolina (densidad = 0.70 g/mL y composición aproximada C₈H₁₈) produce unos 8 kg (18 lb) de CO₂. La quema de combustibles fósiles libera al año cerca de 2.2×10^{16} g (24 miles de millones de toneladas) de CO₂ a la atmósfera, en su mayoría proveniente de los vehículos de transporte.

La mayor parte del CO₂ lo absorben los océanos o lo utilizan las plantas para la fotosíntesis. No obstante, en la actualidad generamos CO₂ mucho más rápido de lo que se puede absorber o utilizar. Los químicos han monitoreado las concentraciones del CO₂ en la atmósfera desde 1958. El análisis del aire atrapado en los glaciares de la Antártida y de Groenlandia hacen posible determinar los niveles de CO₂ en la atmósfera durante los últimos 160,000 años. Estas mediciones revelan que el nivel de CO₂ ha permanecido casi constante desde hace 10,000 años, hasta casi el inicio de la Revolución Industrial, hace 300 años. Desde entonces, la concentración de CO₂ ha aumentado alrededor de un 30%, alcanzando un máximo actual de aproximadamente 386 ppm (Figura 18.13 ▶).

▼ **Figura 18.13** Elevación de los niveles de CO₂. La concentración del CO₂ atmosférico se ha elevado en más de un 15% desde finales de la década de 1950. Estos datos se registraron en el observatorio de Mauna Loa en Hawái mediante el monitoreo de la absorción de la radiación infrarroja. La forma dentada de la gráfica se debe a variaciones temporales regulares en la concentración del CO₂ en cada año.



Está surgiendo un consenso entre los científicos de que este incremento en la concentración de CO_2 en la atmósfera ya está alterando el clima de la Tierra y que podría ser responsable del incremento observado en la temperatura del aire promedio global de 0.3 a 0.6 °C con respecto al siglo pasado. Con frecuencia los científicos utilizan el término cambio climático en lugar de calentamiento global para referirse a este efecto, debido a que mientras que la temperatura global de la Tierra se eleva, afecta a los vientos y a las corrientes oceánicas de manera que algunas zonas se enfrían, mientras que otras se calientan.

De acuerdo con las proporciones presentes y futuras de uso de combustibles fósiles, se espera que el nivel de CO_2 atmosférico se duplique a partir de su nivel actual de entre 2050 y 2100. Los modelos por computadora predicen que este aumento dará como resultado un incremento en la temperatura promedio global de 1 a 3 °C. Con un cambio de temperatura de esta magnitud, se esperarían cambios importantes en el clima global. Debido a que existen demasiados factores a la hora de determinar el clima, no podemos predecir con certeza qué cambios ocurrirán. Sin embargo, queda claro que la humanidad ha adquirido el potencial para modificar de manera sustancial el clima del planeta debido al cambio en las concentraciones de CO_2 y otros gases que atrapan el calor en la atmósfera.

La amenaza del calentamiento global debido al CO_2 atmosférico ha provocado una considerable investigación enfocada en las diversas formas de capturar el gas desde sus fuentes de combustión más grandes y almacenarlos a gran profundidad bajo tierra o debajo del subsuelo marino. Existe también mucho interés en el desarrollo de nuevas formas de utilización del CO_2 como materia prima. Las aproximadamente 115 millones de toneladas de CO_2 que por lo general se utilizan en la

Un panorama detallado

OTROS GASES INVERNADERO

Aunque el CO_2 recibe la mayor atención, otros gases en total hacen una contribución aproximadamente igual para el efecto invernadero. Entre estos gases se encuentran el metano, CH_4 , los hidrofluorocarbonos (HFCs) como el CH_2FCF_3 , y los clorofluorocarbonos (CFCs) como el CF_2Cl_2 . Los HFCs han reemplazado a los CFCs en una gran variedad de aplicaciones como los refrigerantes y los gases para aire acondicionado. (Sección 18.3) Aunque no contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono, los HFCs son sin embargo gases invernadero fuertes. Su concentración total en la atmósfera es aún muy pequeña (40 partes por trillón), pero esta cantidad aumenta aproximadamente 10% por año. De esta manera, estas sustancias contribuyen cada vez más al efecto invernadero.

En la actualidad el metano hace una importante contribución al efecto invernadero. Cada molécula de metano tiene alrededor de 25 veces el efecto invernadero de una molécula de CO_2 . Los estudios del gas atmosférico atrapado hace mucho tiempo en las capas de hielo de Groenlandia y en la Antártida muestran que la concentración de metano en la atmósfera ha aumentado durante la era industrial, desde los valores preindustriales que van de 0.3 a 0.7 ppm hasta el valor presente aproximado de 1.8 ppm. Las mayores fuentes de metano están asociadas con la agricultura y el uso de combustibles fósiles.

El metano se forma mediante un proceso biológico que ocurre en ambientes bajos en oxígeno. Las bacterias anaeróbicas, las cuales proliferan en pantanos y vertederos, cerca de las raíces de las plantas de arroz, y en los sistemas digestivos de las vacas y otros animales rumiantes, producen metano (Figura 18.14 ►). También escapa a la atmósfera durante la extracción y el transporte de gas natural (vea el recuadro “La química en acción”, sección 10.5). Se estima que cerca de dos tercios de las emisiones de metano presente en nuestros días, las cuales aumentan a razón de 1% anual, están relacionadas con actividades humanas.

El metano tiene una vida en la atmósfera de aproximadamente 10 años, mientras que el CO_2 tiene una vida mucho más prolongada. A primera vista, esto podría verse como algo bueno,

pero existen efectos indirectos a considerar. Parte del metano se oxida en la estratosfera, lo que produce vapor de agua, un poderoso gas invernadero que de otra manera estaría virtualmente ausente de la estratosfera. En la troposfera el metano es atacado por especies reactivas como los radicales OH o los óxidos de nitrógeno, que en algún momento producen otros gases invernadero como O_3 . Se ha estimado que los efectos del cambio en el clima por CH_4 son más de la mitad que los del CO_2 . Dada esta gran contribución, se podrían lograr importantes reducciones del efecto invernadero mediante la reducción de las emisiones de metano o mediante la captura de emisiones para su uso como combustible.



▲ **Figura 18.14 Producción de metano.** Los animales rumiantes, como las vacas y las ovejas, producen metano en sus sistemas digestivos. En Australia las ovejas y el ganado producen alrededor del 14% de las emisiones totales de gases invernadero del país.

industria química global no es más que una pequeña fracción de las 24 miles de millones de toneladas de emisiones anuales de CO_2 . Sin embargo, el uso de CO_2 como materia prima quizá nunca será lo suficientemente grande para reducir la concentración atmosférica.

PIÉNSELO UN POCO

Explique por qué las temperaturas nocturnas permanecen más altas en lugares en donde existe más humedad.

18.5 EL OCÉANO MUNDIAL

El agua es el líquido más común en la Tierra. Cubre el 72% de la superficie terrestre y es esencial para la vida. El 65% en masa de nuestro cuerpo es agua. Debido a la extensa formación de enlaces por puente de hidrógeno, el agua tiene puntos de ebullición y fusión inusualmente altos y una capacidad calorífica elevada. (Sección 11.2) El carácter altamente polar del agua es responsable de su capacidad excepcional para disolver una gran variedad de sustancias iónicas y polares covalentes. Muchas reacciones se llevan a cabo en agua, incluso las reacciones en las cuales el H_2O por sí misma es un reactivo. Por ejemplo, recuerde que el H_2O puede participar en reacciones ácido-base como donador o aceptor de un protón. (Sección 16.3) En el capítulo 20 veremos que el H_2O puede participar también en las reacciones de oxidación-reducción como donador o como aceptor de electrones. Todas estas propiedades desempeñan una función importante en nuestro ambiente.

Agua de mar

La capa inmensa de agua salada que cubre una parte tan grande del planeta está comunicada y por lo general tiene una composición constante. Por esta razón, los oceanógrafos hablan de un océano mundial en lugar de océanos separados como lo aprendemos en los libros de geografía. El océano mundial es enorme. Su volumen es de $1.35 \times 10^9 \text{ km}^3$. Casi toda el agua de la Tierra, el 97.2%, se encuentra en el océano mundial. Del 2.8% restante, 2.1% se encuentran en la forma de casquetes de hielo y glaciares. Toda el agua dulce de los lagos, ríos y aguas subterráneas, representan sólo el 0.6%. La mayor parte del 0.1% restante se encuentra en aguas salobres (saladas), como la del Gran Lago Salado en Utah.

Con frecuencia al agua de mar se le conoce como agua salina. La salinidad del agua de mar es la masa en gramos de las sales secas presentes en 1 kg de agua de mar. En el océano mundial los promedios de salinidad son de aproximadamente 35. En otras palabras, el agua de mar contiene alrededor de 3.5% en masa de sales disueltas. La lista de elementos presentes en el agua de mar es muy larga. Sin embargo, la mayoría sólo está presente en concentraciones muy bajas. En la tabla 18.6 aparece una lista de las 11 especies iónicas más abundantes en el agua de mar.

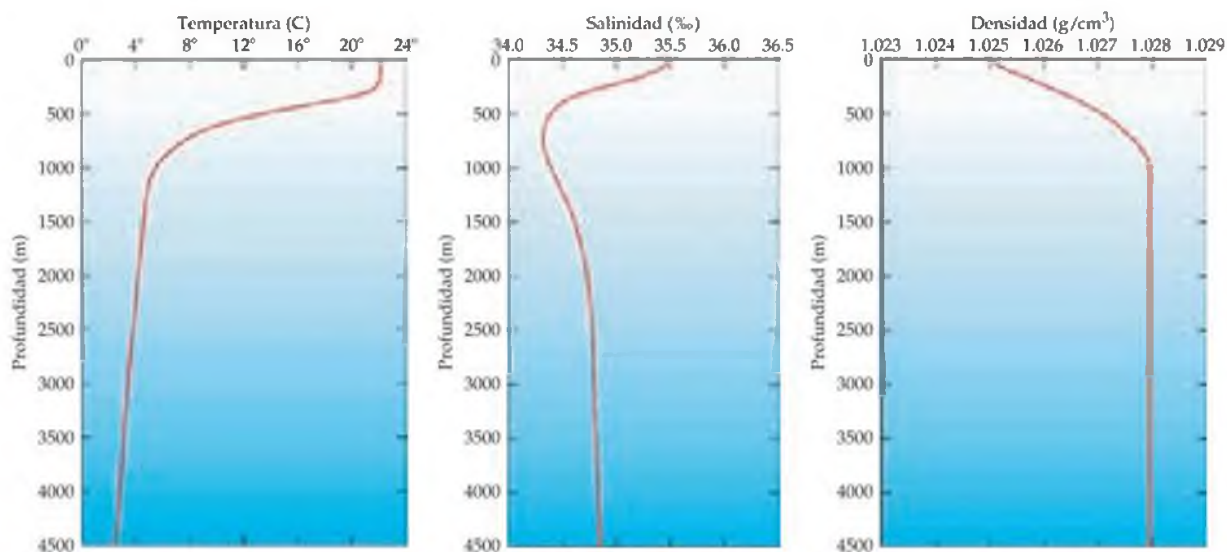
Las propiedades del agua de mar (su salinidad, densidad y temperatura) varían como una función de la profundidad (Figura 18.15). La luz del Sol penetra bien sólo 200 m dentro del mar; la región entre 200 y 1000 m de profundidad es la "zona de crepúsculo", en donde la luz visible se pierde. Por debajo de los 1000 m de profundidad, el océano es muy negro y frío, de alrededor de 4°C . El transporte de calor, sal y otras sustancias químicas al lo largo del océano es influenciado por estos cambios en las propiedades físicas del agua de mar y a su vez los cambios en la manera en que se transporta el calor y las sustancias afectan las corrientes oceánicas y el clima global.

El mar es tan inmenso que si una sustancia está presente en el agua de mar en proporción de sólo 1 parte por billón (ppb, esto es $1 \times 10^{-6} \text{ g}$ por kilogramo de agua), aún existen $1 \times 10^{12} \text{ kg}$ de esta en el océano mundial. No obstante, el océano rara vez se utiliza como una

TABLA 18.6 Componentes iónicos del agua de mar presentes en concentraciones mayores a 0.001 g/kg (1 ppm)

Componente iónico	Agua de mar g/kg	Concentración (M)
Cloro, Cl^-	19.35	0.55
Sodio, Na^+	10.76	0.47
Sulfato, SO_4^{2-}	2.71	0.028
Magnesio, Mg^{2+}	1.29	0.054
Calcio, Ca^{2+}	0.412	0.010
Potasio, K^+	0.40	0.010
Dióxido de carbono*	0.106	2.3×10^{-3}
Bromuro, Br^-	0.067	8.3×10^{-4}
Ácido bórico, H_3BO_3	0.027	4.3×10^{-4}
Estroncio, Sr^{2+}	0.0079	9.1×10^{-5}
Fluoruro, F^-	0.0013	7.0×10^{-5}

*El CO_2 está presente en el agua de mar como HCO_3^- y CO_3^{2-} .



▲ **Figura 18.15** Temperatura promedio, salinidad y densidad del agua de mar como una función de la profundidad. Windows to the Universe, of the University Corporation for Atmospheric Research. Copyright © 2004 University Corporation for Atmospheric Research. Todos los derechos reservados.

fuelle de materias primas debido a que el costo de la extracción de las sustancias deseadas es muy alto. Sólo tres sustancias se han obtenido del agua de mar en cantidades importantes a nivel comercial: el cloruro de sodio, el bromo (de las sales de bromuro), y el magnesio (a partir de sus sales).

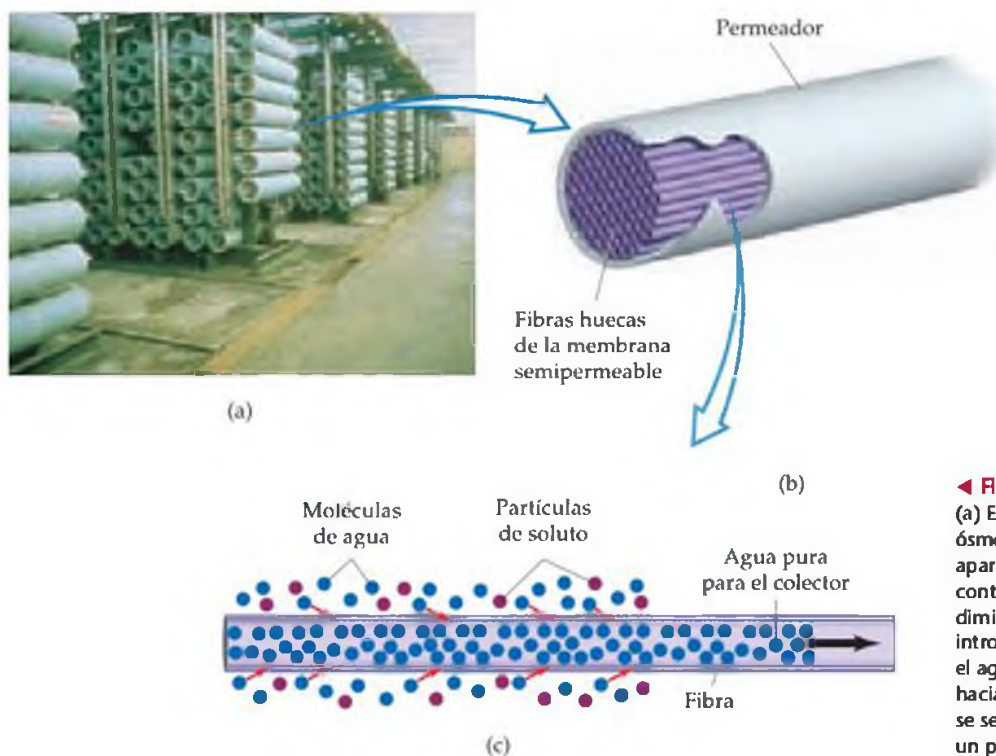
La absorción de CO_2 por el océano desempeña una función importante en el clima global. El dióxido de carbono reacciona con agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3 , [∞ \(Sección 16.6\)](#) y mientras el océano mundial absorbe el CO_2 de la atmósfera, aumenta la concentración de H_2CO_3 en el océano. Sin embargo, la mayor parte del carbono en el océano se encuentra en la forma de iones HCO_3^- y CO_3^{2-} . Estos iones forman un sistema amortiguador que mantiene el pH promedio del océano entre 8.0 y 8.3. Se predice que la capacidad amortiguadora del océano mundial disminuirá a medida que la concentración de CO_2 en la atmósfera aumentará, debido al incremento de la concentración de H_2CO_3 . Con menos capacidad amortiguadora, el ion carbonato se puede precipitar como CaCO_3 , uno de los componentes principales de las conchas marinas. De esta forma, tanto las reacciones de equilibrio ácido-base como las reacciones de equilibrio de solubilidad [∞ \(Sección 17.4\)](#) forman una complicada red de interacciones que vinculan al océano con la atmósfera y con el clima global.

Desalinización

Debido a su contenido elevado en sales, el agua de mar no es adecuada para el consumo humano y para la mayoría de los usos que le damos al agua. En Estados Unidos el contenido de sal de los suministros de agua municipales está restringido por los códigos de salud a no más de 500 ppm (0.05% en masa). Esta cantidad es mucho más baja que el 3.5% de sales disueltas presentes en el agua de mar y al 0.5% que contiene el agua salobre que se encuentra en el subsuelo de algunas regiones. A la eliminación de sales del agua de mar o de las aguas salobres para hacerla aprovechable para el consumo se le llama **desalinización**.

El agua se puede separar de las sales disueltas mediante la **destilación**, debido a que el agua es una sustancia volátil y las sales no lo son. [∞ \(Sección 13.5: “Un panorama detallado: disoluciones ideales con dos o más componentes volátiles”\)](#) El principio de destilación es muy sencillo, pero llevar a cabo el proceso a gran escala presenta muchos problemas. Por ejemplo, al destilar el agua del agua de mar, las sales se vuelven más y más concentradas y terminan por precipitar.

El agua de mar también se puede desalinizar por **ósmosis inversa**. Recuerde que la ósmosis es el desplazamiento neto de las moléculas de disolvente, pero no de moléculas de soluto, a través de una membrana semipermeable. [∞ \(Sección 13.5\)](#) En la ósmosis, el disolvente pasa de la disolución más diluida hacia la más concentrada. Sin embargo, si se aplica suficiente presión externa, la ósmosis puede detenerse y, aún a presiones más altas, revertirse. Cuando esto ocurre, el disolvente pasa de la disolución más concentrada hacia la más diluida. En instalaciones modernas



◀ **Figura 18.16 Ósmosis inversa.** (a) Estrategia de desalinización por ósmosis inversa. (b) Cada cilindro que aparece en (a) se llama permealos y contiene muchos millones de fibras huecas diminutas. (c) Cuando el agua de mar se introduce bajo presión en el permealos, el agua pasa a través de la pared de la fibra hacia adentro de la fibra y de esta manera se separa de todos los iones presentes en un principio en el agua de mar.

de ósmosis inversa se utilizan fibras huecas diminutas como membranas semipermeables. El agua se introduce en las fibras mediante presión y se recupera el agua desalinizada, como muestra la figura 18.16 ▲.

La investigación y desarrollo para la mejora de tecnologías de desalinización está en proceso, y ya existen en la actualidad aproximadamente 11,000 plantas de desalinización en 120 países alrededor del mundo. La planta desalinizadora más grande del mundo se encuentra en Jubail, Arabia Saudita. Esta planta proporciona 50% del agua potable de dicho país utilizando la ósmosis inversa para desalinizar el agua de mar del Golfo Pérsico. Dichas plantas se están haciendo comunes en Estados Unidos. La más grande, cerca de Tampa Bay, Florida, está programada para ser funcional en 2008 y una vez terminada producirá mediante ósmosis inversa 35 millones de galones de agua potable por día. También existen los desalinizadores de ósmosis inversa a pequeña escala, operados manualmente para su uso en campamentos, viajes y en el mar (Figura 18.17 ►).

18.6 AGUA DULCE

Estados Unidos es afortunado por su abundancia en agua dulce, se estiman reservas por 1.7×10^{15} litros, los cuales se renuevan durante las lluvias. Se utilizan aproximadamente 9×10^{11} litros de agua dulce cada día en Estados Unidos. La mayoría se utiliza para la agricultura (41%) y energía hidroeléctrica (39%), con pequeñas cantidades para la industria (6%), necesidades domésticas (6%) y agua potable (1%). Un adulto necesita beber alrededor de 2 litros de agua al día. En Estados Unidos el uso diario de agua por persona excede de más este nivel de subsistencia, a un promedio de aproximadamente 300 L/día para el consumo e higiene personal. Utilizan alrededor de 8 L/persona para cocinar y beber, aproximadamente 120 L/persona para limpieza (baño, lavandería y limpieza del hogar), 80 L/persona para el desagüe de baños, y 80 L/persona para regar las plantas.

La cantidad total de agua dulce en la Tierra no representa una fracción muy grande del total de agua existente. De hecho, el agua dulce es uno de los recursos más preciados. Se forma a partir de su evaporación de los océanos y de la tierra. El vapor de agua que se acumula en la atmósfera se transporta por circulación atmosférica global, luego regresa a la Tierra en forma de lluvia, nieve y otras formas de precipitación.



▲ **Figura 18.17 Un dispositivo desalinizador portátil.** Este desalinizador de agua operado manualmente funciona por ósmosis inversa; puede producir 4.5 L (1.2 gal) de agua pura del agua de mar en una hora.

Cuando la lluvia cae y el agua corre sobre la tierra en su camino hacia los océanos, disuelve una variedad de cationes (principalmente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{2+}), aniones (principalmente Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) y gases (principalmente O_2 , N_2 y CO_2). Cuando utilizamos agua, se disuelve en ella materiales adicionales, como los desechos de los seres humanos. Al aumentar nuestra población y la cantidad de desechos contaminantes hacia el ambiente, encontramos que debemos invertir cantidades siempre crecientes de dinero y recursos para garantizar el suministro de agua dulce.

Oxígeno disuelto y calidad del agua

La cantidad de O_2 disuelto en agua es un indicador importante de la calidad del agua. El agua que está completamente saturada con aire a 1 atm y 20 °C contiene aproximadamente 9 ppm de O_2 . El oxígeno es necesario para los peces y muchos otros organismos vivos acuáticos. Los peces de agua fría requieren que el agua contenga al menos 5 ppm de oxígeno disuelto para sobrevivir. Las bacterias aeróbicas consumen oxígeno disuelto para oxidar los materiales orgánicos y satisfacer así sus requerimientos de energía. Al material orgánico que las bacterias oxidan se le llama **biodegradable**. Esta oxidación ocurre mediante un conjunto complejo de reacciones químicas, y el material orgánico desaparece gradualmente.

Las cantidades excesivas de materiales orgánicos biodegradables en agua son perjudiciales debido a que eliminan del agua el oxígeno necesario para sustentar la vida animal normal. Entre las fuentes de estos materiales biodegradables, llamados *desechos que demandan oxígeno*, se incluyen las aguas negras, los desechos industriales generados de las plantas procesadoras de alimentos, las fábricas de papel y el efluente (desechos líquidos) de las plantas empacadoras de alimentos.

En presencia de oxígeno, el carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fósforo en material biodegradable terminan principalmente como CO_2 , HCO_3^- , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} y fosfatos. En ocasiones, la formación de estos productos de oxidación reducen la cantidad de oxígeno disuelto al punto en donde las bacterias aeróbicas no pueden sobrevivir. Entonces, las bacterias anaeróbicas llevan a cabo el proceso de descomposición, y forman CH_4 , NH_3 , H_2S , PH_3 y otros productos, muchos de los cuales contribuyen a los desagradables olores de algunas aguas contaminadas.

Los nutrientes de las plantas, particularmente el nitrógeno y el fósforo, contribuyen a la contaminación del agua al estimular el crecimiento excesivo de las plantas acuáticas. Los resultados más visibles del crecimiento excesivo de las plantas son las algas flotantes y las aguas turbias. Sin embargo, lo más importante es que a medida que el crecimiento de las plantas se vuelve excesivo, la cantidad de materia vegetal muerta y en descomposición aumenta con rapidez, un proceso llamado **eutrofización** (Figura 18.18 ◀). Las plantas en descomposición consumen O_2 al ser biodegradadas, lo que origina el agotamiento del oxígeno en el agua. Sin un suministro suficiente de oxígeno, el agua a su vez, no puede sustentar cualquier forma de vida animal. Las fuentes más importantes de compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua son los desechos domésticos (detergentes que contienen fosfatos y desechos del cuerpo que contienen nitrógeno), filtraciones de tierra agrícola (fertilizantes que contienen tanto nitrógeno como fósforo) y filtraciones de áreas de ganado (desechos animales que contienen nitrógeno).



▲ **Figura 18.18 Eutrofización.**

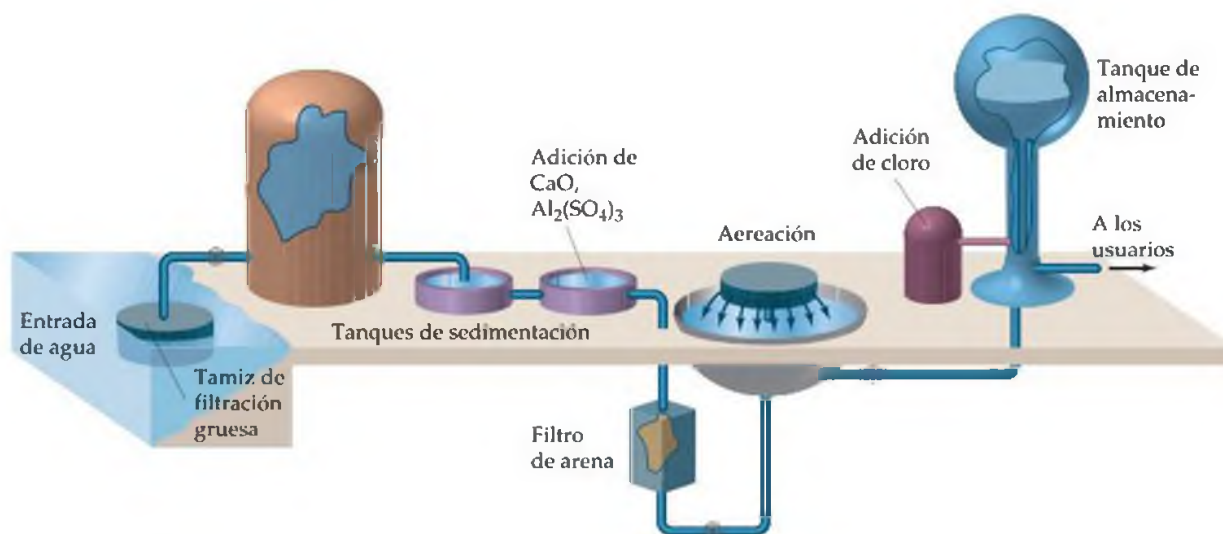
El crecimiento de algas y lentejas de agua en este estanque se debe a los desechos agrícolas. Los desechos alimentan el crecimiento de las algas y de las lentejas de agua, las cuales agotan el oxígeno del agua, un proceso llamado eutrofización. Un lago eutrófico no puede sustentar la presencia de peces.

PIÉNSELO UN POCO

Una prueba común de la calidad del agua tiene que ver con la medición del oxígeno disuelto, almacenando el agua en un recipiente cerrado a una temperatura constante durante cinco días, y midiendo de nuevo el oxígeno disuelto. Si la prueba muestra una disminución considerable de oxígeno disuelto durante el periodo de cinco días, ¿qué podemos concluir con respecto a la naturaleza de los contaminantes presentes?

Tratamiento de suministros de agua municipales

El agua necesaria para el uso doméstico, la agricultura y los procesos individuales se toma ya sea de los lagos, de los ríos y de las fuentes subterráneas naturales existentes o las represas. La mayor parte del agua que llega a los sistemas municipales es agua “usada”: que ya ha pasado por uno o más sistemas de alcantarillado o plan-

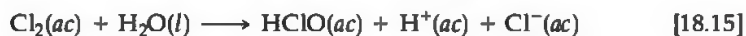


▲ **Figura 18.19** Etapas comunes en el tratamiento de agua para un sistema público de distribución de agua.

tas industriales. Como consecuencia, esta agua se debe tratar antes de distribuirla a nuestras tomas domésticas. El tratamiento de aguas municipales por lo general comprende cinco etapas: filtración gruesa, sedimentación, filtración por arena, aereación y esterilización. La figura 18.19 ▲ muestra un proceso de tratamiento típico.

Después de la filtración gruesa a través de un tamiz, al agua se le deja reposar en grandes tanques de sedimentación en los cuales se asienta la arena finamente dividida y otras partículas diminutas. Para ayudar a eliminar las partículas muy pequeñas, primero se debe hacer al agua un poco básica mediante la adición de CaO . Luego se agrega $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. El sulfato de aluminio reacciona con iones OH^- para formar un precipitado esponjoso y gelatinoso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 1.3 \times 10^{-39}$). Este precipitado sedimenta lentamente, acarrea las partículas suspendidas hacia abajo con el, y de esta manera elimina casi toda la materia finamente dividida y la mayor parte de las bacterias. Luego el agua se filtra a través un lecho de arena. Después de la filtración, el agua se esparce en el aire en forma de rocío para apresurar la oxidación de las sustancias orgánicas disueltas.

Por lo general, la etapa final de la operación consiste en tratar el agua con algún agente químico para asegurar la destrucción de las bacterias. El ozono es el más efectivo, pero se debe generar en el lugar en donde se usa. Por lo tanto, el cloro, Cl_2 , es más conveniente. El cloro se puede transportar en tanques como gas licuado y distribuirse desde éstos a través de un dispositivo de medición, directamente en el depósito de suministro de agua. La cantidad a utilizar depende de la presencia de otras sustancias con las cuales el cloro pudiera reaccionar, y de la concentración de las bacterias y los virus a eliminar. La acción de esterilización del cloro probablemente no se deba a la acción directa del Cl_2 por sí misma, sino por el ácido hipocloroso, el cual se forma cuando el cloro reacciona con agua.



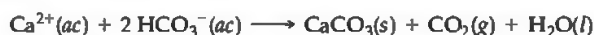
A nivel mundial, más de mil millones de personas no tienen acceso al agua limpia. De acuerdo con las Naciones Unidas, el 95% de las ciudades del mundo aún descargan aguas negras en suministros de agua. Por lo tanto, no nos debe sorprender que el 80% de todas las enfermedades en los países en desarrollo tengan su origen en las enfermedades transmitidas por beber agua y asociadas con el agua insalubre.

Un prometedor desarrollo es un dispositivo llamado LifeStraw (popote de vida) (Figura 18.20 ►). Cuando una persona sorbe el agua a través del popote, ésta pasa primero a través de un prefiltro de tela con una malla cuya abertura es de $100 \mu\text{m}$ seguido por un segundo filtro de tela con una abertura de $15 \mu\text{m}$. Estos filtros eliminan los residuos e incluso los cúmulos de bacterias. A continuación el agua llega a un lecho impregnado de yodo, en donde mueren las bacterias, los virus y los parásitos. Por último, el agua pasa a través de carbón activado granulado, el cual elimina el olor a yodo así como los parásitos que no fueron retenidos por el filtro o eliminados por el yodo.



▲ **Figura 18.20** LifeStraw (popote de vida). Es un popote para beber que purifica el agua al momento de beberla.

El agua que contiene una concentración relativamente alta de Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros cationes divalentes se llama **agua dura**. Aunque la presencia de estos iones por lo general no representa un riesgo para la salud, sí puede hacer que el agua sea inadecuada para algunos usos domésticos e industriales. Por ejemplo, estos iones reaccionan con el jabón para formar una nata de jabón insoluble, que forma las manchas de las tinas de baño. Además, se pueden formar depósitos minerales al calentar el agua que contiene estos iones. Cuando se calienta agua que contiene iones calcio y bicarbonato, se libera parte del dióxido de carbono. Como resultado, la disolución se hace menos ácida y se forma carbonato de calcio insoluble:



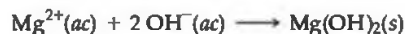
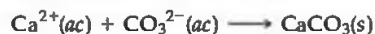
El CaCO_3 sólido cubre la superficie de los sistemas de agua caliente y de las teteras, y por consiguiente reduce su eficiencia de calentamiento. Estos depósitos, llamados *incrustaciones*, pueden ocasionar graves problemas en calderas en donde el agua se calienta bajo presión en tuberías que corren a lo largo de un horno. La formación de incrustaciones reduce la eficiencia de la transferencia de calor y reduce el flujo de agua a través de las tuberías (Figura 18.21 ♥).

A la eliminación de los iones que forman el agua dura se le llama *ablandamiento de agua*. No todos los suministros de aguas municipales requieren ablandamiento de agua. En aquellas que sí, por lo general el agua se toma de fuentes subterráneas en donde ha tenido contacto permanente con piedra caliza, CaCO_3 , y otros

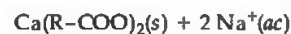


◀ **Figura 18.21 Formación de incrustaciones.** Sección de una tubería de agua ha quedado recubierta por dentro con CaCO_3 y otras sales insolubles depositadas por el agua dura.

minerales que contienen Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} . El proceso de **cal-carbonato** se utiliza para operaciones a gran escala de ablandamiento de aguas municipales. El agua se trata con cal, CaO [o cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$] y carbonato de sodio, Na_2CO_3 . Estas sustancias químicas precipitan al Ca^{2+} como CaCO_3 ($K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$) y al Mg^{2+} como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-12}$):



El **intercambio iónico** es un método doméstico típico para el ablandamiento de agua. En este procedimiento el agua dura se pasa a través de un lecho de resina de intercambio iónico: perlas plásticas con grupos aniónicos enlazados de forma covalente como $-\text{COO}^{-}$ o $-\text{SO}_3^{-}$. Estos grupos con carga negativa tienen iones Na^{+} unidos para balancear sus cargas. El Ca^{2+} y otros cationes del agua dura son atraídos a los grupos aniónicos y desplazan a los Na^{+} de menor carga hacia el agua. De esta manera, se intercambia un tipo de ion por otro. Para mantener el balance de cargas, 2 Na^{+} entran al agua por cada Ca^{2+} eliminado. Si representamos la resina con su sitio aniónico como R-COO^{-} , podemos escribir la ecuación del proceso de la siguiente forma:



El agua que se ablanda de esta manera contiene una mayor concentración de iones Na^{+} . Aunque los iones Na^{+} no forma precipitados o provoca otros problemas asociados con los cationes del agua dura, las personas preocupadas por su ingesta de sodio, como aquellas que tiene la presión arterial alta (hipertensión), deben evitar beber agua ablandada de esta manera.

Cuando todos los iones Na^{+} disponibles se han desplazado de la resina de intercambio iónico, ésta se regenera lavándola con una disolución concentrada de NaCl . En casa, esto se puede hacer cargando las unidades con grandes cantidades de $\text{NaCl}(\text{s})$, el cual puede adquirirse en las tiendas de abarrotes. La alta concentración de iones Na^{+} fuerza a que el equilibrio se desplace hacia la izquierda en la ecuación anterior, lo que ocasiona que los iones Na^{+} se intercambien con los cationes del agua dura, los cuales se envían al drenaje.

18.7 QUÍMICA VERDE

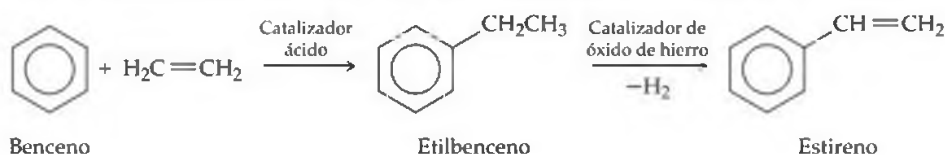
El planeta en el cual vivimos es, a una gran escala, un sistema cerrado, uno que intercambia energía pero no materia con su ambiente. Si la humanidad va a prosperar en el futuro, todos los procesos que se lleven a cabo deberán estar en equilibrio con los procesos naturales de la Tierra y los recursos físicos. Esta meta requiere que no se liberen materiales tóxicos al ambiente, que nuestras necesidades se cubran con recursos renovables y que consumamos la menor cantidad de energía posible. Aunque la industria química no es más que una pequeña parte de la actividad humana, los procesos químicos están involucrados en casi todos los aspectos de la vida moderna. Por lo tanto la química es el centro de los esfuerzos para cumplir estas metas.

La **química verde** es una iniciativa que promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y que conserven el ambiente. Algunos de los principios más importantes que rigen la química verde son los siguientes:

- Los riesgos potenciales de las sustancias deben ser una consideración importante al diseñar los procesos químicos. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos una vez que han sido creados.

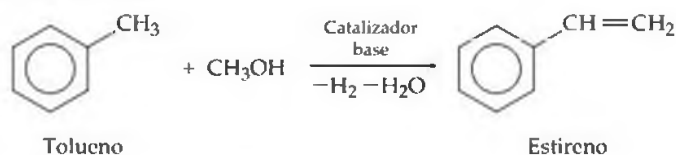
- Los métodos empleados en la síntesis de las sustancias deben generar la menor cantidad de residuos como sea posible.
- Los procesos químicos deben estar diseñados para ser tan eficientes en el uso de la energía como sea posible, evitando temperaturas y presiones elevadas. Así, se debe lograr que los catalizadores faciliten las reacciones bajo condiciones de reacción moderadas.
- Las materias primas para los procesos químicos deben ser renovables siempre que ello sea técnica y económicamente viable.

Para ilustrar cómo funciona la química verde en la práctica, considere la fabricación del estireno, un bloque estructural muy importante en la formación de muchos polímeros, incluyendo los empaques de poliestireno expandido para empaquetar huevo y comida para llevar de los restaurantes. La demanda global de estireno representa más de 25 millones de toneladas métricas por año. Por muchos años el estireno se ha producido mediante un proceso de dos etapas. En la primera etapa, el benceno y el etileno reaccionan en presencia de un catalizador sólido, y forman etilbenceno. En la segunda etapa, el etilbenceno se mezcla con vapor a alta temperatura y se pasa sobre un catalizador de óxido de hierro a 625 °C para generar estireno:



Este proceso tiene varios inconvenientes. Uno es que tanto el benceno, que se forma a partir del petróleo crudo, como el etileno, el cual se forma a partir del gas natural, son materiales iniciales costosos para un producto que debiera ser de bajo costo. Desde un punto de vista ambiental, la toxicidad elevada del benceno y el alto costo energético general del proceso son factores en contra.

Los investigadores de Exelus Inc. han demostrado un proceso que evita algunos de estos inconvenientes. El proceso de dos etapas es reemplazado por un proceso de una etapa en el cual el tolueno reacciona con metanol a 425 °C mediante un catalizador especial:



El nuevo proceso ahorra dinero debido a que el tolueno y el metanol son menos costosos que el benceno y el etileno, y las condiciones de la reacción requieren mucho menos entrada de energía. Los beneficios adicionales son que el metanol se puede producir a partir de biomasa, y que el benceno es reemplazado por el tolueno que es menos tóxico. El hidrógeno formado en la reacción se puede reciclar como una fuente de energía. Este ejemplo demuestra cómo encontrar el catalizador adecuado fue la clave para descubrir el nuevo proceso.

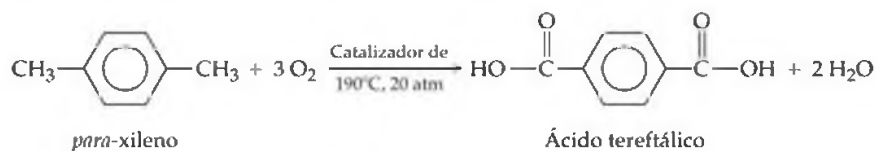
Consideremos otros ejemplos en los cuales la química verde puede funcionar para mejorar la calidad del ambiente.

Disolventes y reactivos

Una de las áreas de mayor preocupación en los procesos químicos es el uso de los compuestos orgánicos volátiles como los disolventes para las reacciones. Por lo general, el disolvente en el cual una reacción se lleva a cabo no se consume en ésta, y existen emisiones de disolvente inevitables en la atmósfera incluso en los procesos controlados con más cuidado. Además, el disolvente podría ser tóxico o podría descomponerse hasta cierto punto durante la reacción, y crear así productos de desecho. El uso de fluidos supercríticos (Sección 11.4; "La química en acción: Extracción mediante fluidos supercríticos") representa una manera de reemplazar los disolventes convencionales con otros reactivos. Recuerde que un fluido supercrítico es un estado inusual de la materia que tiene propiedades tanto de gas como de líquido. ∞ (Sección 11.4) El agua y el dióxido de carbono son dos de las opciones más populares de disolventes fluidos supercríticos. Por ejemplo, un proceso industrial

recién desarrollado reemplaza los disolventes de clorofluorocarbono por CO_2 líquido o supercrítico para la producción de politetrafluoroetileno ($[\text{CF}_2\text{CF}_2]_n$, que se vende como Teflón®). Los disolventes de clorofluorocarbonos tienen efectos dañinos sobre la capa de ozono de la Tierra (Sección 18.3). Aunque el CO_2 es un gas invernadero, no es necesario fabricar más CO_2 para el uso como un disolvente de fluido supercrítico.

Otro ejemplo es la oxidación del *para*-xileno para formar ácido tereftálico, el cual a su vez se utiliza para fabricar plástico de tereftalato de polietileno (PET) y fibra de poliéster (Sección 12.6, Tabla 12.5):



Este proceso comercial requiere presurización y una temperatura relativamente alta. El oxígeno es el agente oxidante, y el ácido acético (CH_3COOH) es el disolvente. Una ruta alternativa utiliza agua supercrítica como el disolvente (Tabla 11.5) y el peróxido de hidrógeno como el oxidante. Este proceso alternativo tiene diversas ventajas potenciales, particularmente la eliminación del ácido acético como disolvente y el uso de un agente oxidante diferente. Sin embargo, el que pueda reemplazar con éxito el proceso comercial existente depende de muchos factores, los cuales requieren un estudio más profundo.

PIÉNSELO UN POCO

Previamente vimos que los niveles de dióxido de carbono crecientes contribuyen con el calentamiento global, lo que parece ser algo malo, pero lo que decimos ahora es que el uso del dióxido de carbono en los procesos industriales es algo bueno para el ambiente. Explique esta aparente contradicción.



▲ **Figura 18.22** Química verde para su ropa. Estos aparatos de lavado en seco utilizan CO_2 líquido como disolvente.

Otros procesos

Muchos procesos que son importantes en la sociedad moderna utilizan sustancias químicas que no se encuentran en la naturaleza. Examinemos brevemente dos de estos procesos, el lavado en seco y el recubrimiento de las carrocerías automotrices para prevenir la corrosión, y consideremos las alternativas que se están desarrollando para reducir efectos dañinos al ambiente.

Por lo general el lavado en seco de ropa utiliza un disolvente orgánico clorado como el tetracloroetileno ($\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$), el cual podría causar cáncer en los humanos. El gran uso de éste y otros disolventes relacionados con el lavado en seco, la limpieza de metales y otros procesos industriales han contaminado el agua subterránea en algunas áreas. En la actualidad se están comercializando con éxito métodos alternativos de lavado en seco que utilizan CO_2 líquido, en conjunto con agentes limpiadores especiales (Figura 18.22 ◀).

Las carrocerías metálicas de los automóviles son recubiertas por completo durante su fabricación para evitar la corrosión. Una de las etapas clave es la electrodeposición de una capa de iones metálicos que crea una interfase entre la carrocería del vehículo y el recubrimiento polimérico que sirve como capa base para la pintura. En el pasado, el plomo era el metal de elección como componente de la mezcla de electrodeposición. Sin embargo, debido a que el plomo es altamente tóxico, su uso en otros recubrimientos y pinturas se eliminó casi por completo y se desarrolló hidróxido de itrio no tóxico, una alternativa al plomo para el recubrimiento automotriz (Figura 18.23 ▶). Cuando este recubrimiento se calienta posteriormente, el hidróxido se convierte en óxido, lo que produce un recubrimiento insoluble semejante a la cerámica. ∞ (Sección 12.4)

Los retos de la purificación del agua

El acceso al agua limpia es de vital importancia para lograr una sociedad próspera y estable. En la sección anterior vimos que la desinfección del agua es una etapa importante en el tratamiento del agua para el consumo humano. La desinfección del

agua es una de las grandes innovaciones en salud pública en la historia de la humanidad. Han disminuido muchísimo las incidencias de enfermedades bacteriales por beber agua como el cólera y la tifo. Pero este gran beneficio tiene un precio.

En 1974 los científicos tanto de Europa como de Estados Unidos descubrieron que la cloración del agua produce un grupo de productos secundarios que no habían sido detectados con anterioridad. Estos productos secundarios se llaman *trihalometanos* (THMs) porque todos tienen un solo átomo de carbono y tres átomos de halógenos: CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 y CHBr_3 . Éstas y muchas otras sustancias orgánicas que contienen cloro y bromo se producen mediante la reacción de cloro acuoso con materiales orgánicos presentes en casi todas las aguas naturales, así como en las sustancias que son productos secundarios de la actividad humana. Recuerde que el cloro se disuelve en agua para formar HClO , el cual es el agente oxidante activo.

∞(Sección 7.8)



A su vez el HClO reacciona con sustancias orgánicas para formar los THMs. El bromo entra a través de la reacción de HClO con el ion bromuro disuelto:



El $\text{HBrO}(\text{ac})$ halógena a las sustancias orgánicas de forma análoga al $\text{HClO}(\text{ac})$.

Se sospecha que algunos THMs y otras sustancias orgánicas halogenadas son cancerígenas; otras interfieren con el sistema endocrino del cuerpo. Como resultado, la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) han establecido límites de concentración de $80 \mu\text{g/L}$ (80 ppb) para la cantidad total de dichas sustancias en el agua potable. El objetivo es reducir los niveles de THMs y las sustancias relacionadas en los suministros de agua potable y preservar la eficacia antibacteriana del tratamiento del agua. En algunos casos la simple disminución de la concentración de cloro podría proporcionar la desinfección adecuada y reducir las concentraciones de los THMs formados. Los agentes oxidantes alternativos, como el ozono (O_3) o el dióxido de doro (ClO_2) producen menos sustancias halogenadas, pero tienen sus propias desventajas. Por ejemplo, cada uno es capaz de oxidar el bromo acuoso, como se muestra a continuación con el ozono:



Como vimos, el $\text{HBrO}(\text{ac})$ es capaz de reaccionar con sustancias orgánicas disueltas para formar compuestos orgánicos halogenados. Más aún, el ion bromato ha mostrado que provoca cáncer en pruebas con animales.

Al parecer no existen alternativas completamente satisfactorias para sustituir la cloración o el uso de ozono. Sin embargo, los riesgos de cáncer por THMs y sustancias relacionadas en el agua municipal son muy bajos comparados con los riesgos del cólera, la tifo y enfermedades gastrointestinales provocadas por agua no tratada. Cuando el suministro de agua es más limpia desde el principio; se necesita menos desinfectante; de esta manera, se reduce el peligro de contaminación a través de la desinfección. Una vez que se forman los THMs, su concentración en el suministro de agua se puede reducir mediante la aereación debido a que los THMs son más volátiles en el agua. De manera alternativa, se puede eliminar mediante la adsorción sobre el carbón activado u otros adsorbentes.



▲ **Figura 18.23** Química verde para su automóvil. La carrocería de un automóvil recibe un recubrimiento de protección contra la corrosión que contiene itrio en lugar de plomo.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

(a) Los ácidos que provienen de la lluvia ácida o de otras fuentes no representan riesgo para los lagos en áreas en donde la roca es de piedra caliza (carbonato de calcio), la cual puede neutralizar el exceso de ácido. Sin embargo, en donde la roca es granito, no ocurre dicha neutralización. ¿Cómo neutraliza la piedra caliza el ácido? (b) El agua ácida se puede tratar con sustancias básicas para aumentar el pH, aunque por lo general dicho procedimiento es sólo un remedio temporal. Calcule la masa mínima de la cal, CaO, necesaria para ajustar el pH de un lago pequeño ($V = 4 \times 10^9$ L) de 5.0 a 6.5. ¿Por qué podría necesitarse más cal?

SOLUCIÓN

Análisis: Es necesario recordar lo que es una reacción de neutralización, y calcular la cantidad de sustancia necesaria para que tenga cierto cambio en el pH.

Estrategia: Para (a), es necesario pensar en la manera en que el ácido pudiera reaccionar con el carbonato de calcio, lo cual evidentemente no sucede con el ácido y el granito. Para (b), es necesario pensar en la reacción que ocurriría entre el ácido y el CaO y realizar los cálculos estequiométricos. A partir del cambio de pH propuesto, es posible calcular el cambio en la concentración de protón necesaria y posteriormente deducir cuánto CaO será necesario para llevar a cabo la reacción.

Resolución:

(a) El ion carbonato el cual es un anión de un ácido débil, es una base. [∞ \(Secciones 16.2 y 16.7\)](#) Así, el ion carbonato, CO_3^{2-} , reacciona con $\text{H}^+(\text{ac})$. Si la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ es pequeña, el producto principal es el ion bicarbonato, HCO_3^- . Sin embargo, si la concentración de $\text{H}^+(\text{ac})$ es más alta, se forma H_2CO_3 y se descompone en CO_2 y H_2O . [∞ \(Sección 4.3\)](#)

(b) Las concentraciones inicial y final de $\text{H}^+(\text{ac})$ en el lago se pueden obtener a partir de sus valores de pH:

$$[\text{H}^+]_{\text{inicial}} = 10^{-5.0} = 1 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{H}^+]_{\text{final}} = 10^{-6.5} = 3 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Utilizando el volumen del lago, es posible calcular el número de moles de $\text{H}^+(\text{ac})$ en ambos valores de pH:

$$(1 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(4.0 \times 10^9 \text{ L}) = 4 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$(3 \times 10^{-7} \text{ mol/L})(4.0 \times 10^9 \text{ L}) = 1 \times 10^3 \text{ mol}$$

Por lo tanto, el cambio en la cantidad de $\text{H}^+(\text{ac})$ es $4 \times 10^4 \text{ mol} - 1 \times 10^3 \text{ mol} \approx 4 \times 10^4 \text{ mol}$.

Asumamos que todo el ácido en el lago está completamente ionizado, de manera que solamente es necesario neutralizar el $\text{H}^+(\text{ac})$ libre medido por el pH. Será necesario neutralizar al menos esa cantidad de ácido, aunque podría haber mucho más ácido en el lago.

El ion óxido de CaO es muy básico. [∞ \(Sección 16.5\)](#) En la reacción de neutralización 1 mol de O^{2-} reacciona con 2 moles de H^+ para formar H_2O . De esta manera, 4×10^4 mol de H^+ requieren del siguiente número de gramos de CaO:

$$(4 \times 10^4 \text{ mol H}^+) \left(\frac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ mol H}^+} \right) \left(\frac{56.1 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} \right) = 1 \times 10^6 \text{ g CaO}$$

Esta cantidad es un poco mayor a una tonelada de CaO. Lo anterior no sería muy costoso debido a que el CaO es una base muy barata que se vende a menos de 100 dólares por tonelada si se adquiere en grandes cantidades. Sin embargo, la cantidad de CaO calculada arriba, es la mínima necesaria debido a que es muy probable que existan ácidos débiles en el agua que también sea necesario neutralizar. Este proceso con cal se ha utilizado para ajustar el pH de algunos lagos pequeños para que el pH se encuentre en el intervalo necesario para la vida de los peces. El lago de nuestro ejemplo tiene alrededor de media milla de largo, más o menos la misma anchura y tiene una profundidad promedio de 20 ft.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Secciones 18.1 y 18.2 En estas secciones estudiamos las propiedades físicas y químicas de la atmósfera terrestre. Las complejas variaciones de temperatura en la atmósfera dan origen a cuatro regiones, cada una con propiedades características. La más baja de estas regiones, la **troposfera**, se extiende desde la superficie terrestre hasta una altitud de

aproximadamente 12 km. Arriba de la troposfera, en orden de altitud creciente, se encuentra la estratosfera, la mesosfera y la termosfera. En los límites superiores de la atmósfera, sólo las especies químicas más sencillas son capaces de sobrevivir al bombardeo de las partículas altamente energéticas y de la radiación solar. El peso molecular promedio de

la atmósfera a grandes alturas es menor que en la superficie terrestre debido a que los átomos y las moléculas más ligeras se difunden hacia arriba y también debido a la **fotodisociación**, la cual rompe los enlaces de las moléculas debido a la absorción de la luz. La absorción de la radiación origina también la formación de iones mediante la **fotoionización**.

Sección 18.3 El ozono se produce en la atmósfera superior a partir de la reacción del oxígeno atómico con O_2 . El ozono se descompone por sí mismo por la absorción de un fotón o por la reacción con una especie activa como el Cl. Los **clorofluorocarbonos** pueden experimentar fotodisociación en la estratosfera, introduciendo cloro atómico, el cual es capaz de destruir el ozono de manera catalítica. Una reducción marcada en el nivel de ozono en la atmósfera superior tendría serias consecuencias adversas, debido a que la capa de ozono filtra ciertas longitudes de onda de la luz ultravioleta que no elimina ningún otro componente atmosférico.

Sección 18.4 En la troposfera la química de los componentes traza de la atmósfera es muy importante. Muchos de estos componentes menores son contaminantes. El dióxido de azufre es uno de los ejemplos más nocivos y persistentes. Se oxida en el aire para formar trióxido de azufre, el cual, al disolverse en agua, forma ácido sulfúrico. Los óxidos de azufre contribuyen de manera importante a la **lluvia ácida**. Un método para prevenir la liberación de SO_2 de las actividades industriales es la reacción de SO_2 con CaO para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$).

El monóxido de carbono (CO) se encuentra en altas concentraciones en los escapes de los motores de los automóviles y en el humo de los cigarrillos. El CO es un riesgo para la salud debido a que puede formar un enlace fuerte con la **hemoglobina** y de esta manera reducir la capacidad de la sangre para transferir el oxígeno desde los pulmones.

El **esmog fotoquímico** es una mezcla compleja de componentes en la cual tanto los óxidos de nitrógeno como el ozono desempeñan una función importante. Los componentes del esmog se generan principalmente por los motores de los automóviles, y el control del esmog consiste en gran medida de controlar las emisiones que éstos generan.

El dióxido de carbono y el vapor de agua son los principales componentes de la atmósfera que absorben en gran medida la radiación infrarroja. Por lo tanto el CO_2 y H_2O son críticos para el mantenimiento de la temperatura de la Tierra. Así, las concentraciones de CO_2 y de otros gases llamados **invernadero** en la atmósfera son importantes para determinar el clima mundial. Debido a la gran combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera aumenta de manera constante.

Sección 18.5 El agua de mar contiene aproximadamente 3.5% en masa de sales disueltas y se describe como una **salinidad** de 35. La densidad y la salinidad del agua de mar varían con la profundidad. Dado que la mayor parte del agua del mundo se encuentra en los océanos, en algún momento los humanos se dirigirán al mar en busca de agua dulce. La **desalinización** es la eliminación de las sales disueltas en el agua de mar o del agua salobre para hacerla apropiada para el consumo humano. La desalinización se puede llevar a cabo mediante la destilación o mediante **ósmosis inversa**.

Sección 18.6 El agua dulce contiene muchas sustancias disueltas, incluyendo el oxígeno disuelto, el cual es necesario para los peces y otras especies de vida marina. Se dice que las sustancias que son descompuestas por las bacterias son **biodegradables**. Debido a que la oxidación de las sustancias biodegradables por las bacterias aeróbicas consume oxígeno disuelto, a estas sustancias se les llama **residuos** que demandan oxígeno. La presencia de una cantidad excesiva de desechos que demandan oxígeno en el agua puede agotar el oxígeno disuelto a un grado tal que los peces mueren y se producen olores desagradables. Los nutrientes de las plantas pueden contribuir al problema al estimular el crecimiento de plantas que al morir se convierten en desechos que demandan oxígeno.

El agua disponible de los recursos de agua dulce podría requerir tratamiento antes de que se pueda utilizar de manera doméstica. Por lo general, las diversas etapas que se incluyen en el tratamiento de aguas municipales incluyen la filtración gruesa, la sedimentación, la filtración en arena, aereación, la esterilización y en ocasiones el ablandamiento de agua. El ablandamiento del agua es necesario cuando el agua contiene iones como Mg^{2+} y Ca^{2+} , los cuales reaccionan con el jabón para formar nata de jabón. Al agua que contiene tales iones se le llama **agua dura**. En ocasiones se utiliza el **proceso de cal-carbonato**, el cual involucra la adición de CaO y de Na_2CO_3 al agua dura para el ablandamiento a gran escala de las aguas municipales. Por lo general en las viviendas individuales se emplea el **intercambio iónico**, un proceso mediante el cual los iones del agua dura se intercambian por iones Na^+ .

Sección 18.7 La iniciativa de la **química verde** promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y que conserven el ambiente. Entre los campos en donde los principios de la química verde puede trabajar para mejorar la calidad del ambiente se encuentran las opciones de solventes y reactivos para las reacciones químicas, el desarrollo de procesos alternativos, y la mejora de los sistemas y las prácticas existentes.

HABILIDADES CLAVE

- Describir las regiones de la atmósfera terrestre en términos de la forma en que la temperatura varía con la altitud.
- Describir la composición de la atmósfera en términos de los componentes principales en el aire seco al nivel del mar.
- Calcular las concentraciones de los gases en parte por millón (ppm).
- Describir los procesos de la fotodisociación y de la fotoionización y su función en la atmósfera superior.
- Utilizar las energías de enlace y las energías de ionización para calcular la frecuencia mínima o la longitud de onda máxima necesaria para causar la fotodisociación o fotoionización.
- Explicar la función del ozono en la atmósfera superior.
- Explicar la manera en que los clorofluorocarbonos (CFCs) están involucrados en el adelgazamiento de la capa de ozono.

- Describir el origen y comportamiento de los óxidos de azufre, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno como contaminantes del aire, incluyendo la generación de la lluvia ácida y el esmog fotoquímico.
- Describir la forma en que el agua y el dióxido de carbono en la atmósfera afectan la temperatura atmosférica mediante el efecto invernadero.
- Explicar el significado de la salinidad del agua y describir el proceso de la ósmosis inversa como medio para la desalinización.
- Definir los cationes, los aniones y los gases principales que están presentes en las aguas naturales y describir la relación entre el oxígeno disuelto y la calidad del agua.
- Definir las etapas principales que intervienen en el tratamiento de agua para uso doméstico.
- Describir los objetivos principales de la química verde.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 18.1** A temperatura ambiente (298 K) y 1 atm de presión, un mol de un gas ideal ocupa 22.4 L. (Sección 10.4) (a) Revisando la figura 18.1, ¿podría predecir si 1 mol de un gas ideal en medio de la estratosfera ocuparía un volumen mayor o menor a 22.4 L? (b) Revisando la figura 18.1(a), vemos que la temperatura es menor a 85 km de altitud que a 50 km. ¿Esto significa que un mol de gas ideal ocuparía menos volumen a 85 km que a 50 km? Explique su respuesta. [Sección 18.1]
- 18.2** Las moléculas en la atmósfera superior tienden a contener enlaces dobles o triples en lugar de enlaces sencillos. Sugiera una explicación. [Sección 18.2]
- 18.3** ¿Por qué la concentración de ozono en la atmósfera varía como una función de la altitud (vea la figura 18.4)? [Sección 18.3]
- 18.4** Usted trabaja con un artista a quien se le ha encargado hacer una escultura para una gran ciudad en el este de Estados Unidos. El artista se pregunta qué material debe utilizar para hacer su escultura, debido a que ha escuchado que la lluvia ácida en el este de Estados Unidos podría destruirla con el paso del tiempo. Usted toma muestras de granito, mármol, bronce y otros materiales, y los deja a la intemperie por un largo tiempo en la gran ciudad. Periódicamente revisa su apariencia y mide la masa de las muestras. (a) ¿Qué observaciones le ayudarían a concluir que uno, o más, de los materiales se adapta bien para hacer la escultura? (b) ¿Qué proceso químico (o procesos) es (son) los más probables responsables de cualquier cambio observado en los materiales? [Sección 18.4]
- 18.5** ¿Cómo interactúa el dióxido de carbono con el océano mundial? [Sección 18.5]
- 18.6** La siguiente figura representa una columna de intercambio iónico, en donde se adiciona agua que contiene iones “duros” como el Ca^{2+} en la parte superior de la columna, y de la parte inferior sale agua que contiene iones “blandos” como el Na^+ . Explique qué sucede en la columna. [Sección 18.6]

Adición de agua dura en la parte superior



- 18.7** Describa los objetivos principales de la química verde. [Sección 18.7]
- 18.8** Un misterio en la ciencia ambiental es el desequilibrio en el “presupuesto del dióxido de carbono”. Si se consideran solamente las actividades humanas, los científicos han estimado que se adicionan 1.6 miles de millones de toneladas métricas de CO_2 a la atmósfera cada año debido a la deforestación (las plantas utilizan CO_2 , y algunas plantas liberan más CO_2 en la atmósfera). Otros 5.5 miles de millones de toneladas por año llegan a la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles. Además se estima que (de nuevo, considerando sólo las actividades humanas) la atmósfera en realidad toma aproximadamente 3.3 miles de millones de toneladas de CO_2 por año, mientras que los océanos toman hasta 2 mil millones de toneladas por año, con lo que existen cerca de 1.8 miles de millones de toneladas de CO_2 por año que no se registran. Se asume que el CO_2 “faltante” lo absorbe la “tierra”. ¿Qué cree que sea lo que sucede?

EJERCICIOS

La atmósfera terrestre

- 18.9** (a) ¿Cuál es el criterio principal para la división de la atmósfera en regiones diferentes? (b) Mencione las regiones de la atmósfera, indicando el intervalo de altitud para cada una.
- 18.10** (a) ¿Cómo se determinan los límites entre las regiones de la atmósfera? (b) Explique por qué la estratosfera, que tiene un espesor de más de 20 millas, tiene una masa total más pequeña que la troposfera, que tiene un espesor menor de 10 millas.

- 18.11** La contaminación del aire en el área metropolitana de la ciudad de México está entre las peores en el mundo. La concentración de ozono en la ciudad de México ha llegado a 441 ppb (0.441 ppm). Esta ciudad se encuentra a una altitud de 7400 pies, lo que significa que su presión atmosférica es de solamente 0.67 atm. Calcule la presión parcial del ozono a 441 ppb si la presión atmosférica es de 0.67 atm.
- 18.12** A partir de los datos de la tabla 18.1, calcule la presión parcial del dióxido de carbono y del argón cuando la presión atmosférica total es de 96.5 kPa.
- 18.13** La concentración promedio del monóxido de carbono en el aire en la ciudad de Ohio en el 2006 fue de 3.5 ppm. Calcule el número de moléculas de CO en 1.0 L de este aire a una presión parcial de 755 torr y una temperatura de 18 °C.
- 18.14** (a) A partir de los datos de la tabla 18.1, ¿cuál es la concentración del neón en la atmósfera en ppm? (b) ¿Cuál es la concentración de neón en la atmósfera en moléculas por L, asumiendo una presión atmosférica de 733 torr y una temperatura de 292 K?

La atmósfera superior: ozono

- 18.15** La energía de disociación del enlace carbono-bromo es normalmente de alrededor de 210 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda máxima de los fotones que puede provocar la disociación del enlace C—Br?
- 18.16** En el CF₃Cl la energía de disociación del enlace C—Cl es de 339 kJ/mol. En el CCl₄ la energía de disociación del enlace es de 293 kJ/mol. ¿Cuál es el intervalo de longitudes de onda de los fotones que pueden provocar la ruptura del enlace C—Cl en una molécula, pero no en la otra?
- 18.17** (a) Distinga entre *fotodisociación* y *fotoinización*. (b) Utilice los requerimientos de energía de estos dos procesos para explicar por qué la fotodisociación del oxígeno es más importante que la fotoinización del oxígeno a altitudes menores a los 90 km.
- 18.18** ¿Por qué la fotodisociación de N₂ en la atmósfera es relativamente de poca importancia comparada con la fotodisociación del O₂?
- 18.19** ¿Qué es un hidrofluorocarbono?, ¿por qué estos compuestos son potencialmente menos dañinos para la capa de ozono en comparación con los CFCs?
- 18.20** Represente la estructura de Lewis para el clorofluorocarbono CFC-11, CFCI₃. ¿Cuáles son las características químicas de esta sustancia que le permiten reducir de manera eficaz el ozono estratosférico?
- 18.21** (a) ¿Por qué el flúor presente en los clorofluorocarbonos no es un contribuyente importante en el adelgazamiento de la capa de ozono? (b) ¿Cuáles son las formas químicas en las cuales existe el cloro en la estratosfera luego de la ruptura del enlace carbono-cloro?
- 18.22** ¿Se espera que la sustancia CBrF₃ sea efectiva en el adelgazamiento de la capa de ozono, asumiendo que está presente en la estratosfera? Explique su respuesta.

Química de la troposfera

- 18.23** Para cada uno de los siguientes gases, haga una lista de las fuentes naturales conocidas o posibles: (a) CH₄, (b) SO₂, (c) NO, (d) CO.
- 18.24** ¿Por qué el agua de lluvia es ácida de manera natural, incluso en la ausencia de gases contaminantes como el SO₂?
- 18.25** (a) Escriba la ecuación química que describe el ataque de la lluvia ácida sobre la piedra caliza, CaCO₃. (b) Si se trata una escultura de piedra caliza para formar una capa superficial de sulfato de calcio, ¿ayudará esto a disminuir los efectos de la lluvia ácida? Explique su respuesta.
- 18.26** La primera etapa en la corrosión del hierro durante la exposición al aire es la oxidación del Fe²⁺. (a) Escriba una ecuación química balanceada para mostrar la reacción del hierro con oxígeno y protones de la lluvia ácida. (b) ¿Se espera que ocurra el mismo tipo de reacción con una superficie de plata? Explique su respuesta.
- 18.27** Los combustibles de automóviles basados en alcohol originan la formación de formaldehído (CH₂O) en los gases de escape. El formaldehído experimenta fotodisociación, la cual contribuye a la aparición de smog fotoquímico:



La longitud de onda de luz máxima que puede originar esta reacción es de 335 nm. (a) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra la luz de esta longitud de onda? (b) ¿Cuál es la fuerza de un enlace máxima en kJ/mol,

con la que se puede romper un enlace, mediante la absorción de un fotón de luz a 335 nm? (c) Compare su respuesta del inciso (b) con el valor apropiado de la tabla 8.4. ¿Qué puede concluir respecto a la energía del enlace C—H en el formaldehído? (d) Escriba la reacción para la fotodisociación del formaldehído, y muestre las estructuras de puntos de Lewis.

- 18.28** Una reacción importante en la formación de smog fotoquímico es la fotodisociación de NO₂:



La longitud de onda máxima de luz que puede provocar esta reacción es de 420 nm. (a) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz con esta longitud de onda? (b) ¿Cuál es la fuerza máxima de un enlace, en kJ/mol, que se puede romper mediante la absorción de un fotón de luz a 420 nm? (c) Escriba la reacción de fotodisociación, y muestre las estructuras de puntos de Lewis.

- 18.29** Explique por qué el incremento de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera afectan la cantidad de energía que libera la Tierra pero no afectan la cantidad de energía que entra del Sol.

- 18.30** (a) ¿Con respecto a la absorción de energía radiante, ¿qué distingue a un gas invernadero de un gas que no lo es? (b) El CH₄ es un gas invernadero, pero Ar no lo es. ¿Cómo la estructura molecular del CH₄ podría explicar por qué es un gas invernadero?

El océano mundial

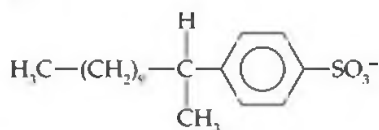
- 18.31** ¿Cuál es la molaridad del Na^+ en una disolución de NaCl cuya salinidad es igual a 5.6 si la disolución tiene una densidad de 1.03 g/mL?
- 18.32** El fósforo está presente en el agua de mar con una magnitud de 0.07 ppm en masa. Si el fósforo está presente como fosfato, PO_4^{3-} , calcule la concentración molar que corresponde al fósforo en el agua de mar.
- 18.33** Una primera etapa de recuperación de magnesio del agua de mar es la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con CaO :
- $$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{ac})$$
- ¿Qué cantidad de masa de CaO , en gramos, se necesita para precipitar 1000 lb de $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
- 18.34** El oro se encuentra en el agua de mar en niveles muy bajos, aproximadamente 0.05 ppb en masa. Asumiendo que el oro tiene un precio aproximado de 800 dólares por onza troy, ¿cuántos litros de agua de mar tendría que procesar para obtener 1,000,000 de dólares en oro? Asumiendo que la

densidad del agua de mar es de 1.03 g/mL, y que el proceso de recuperación del oro tiene una eficiencia del 50%?

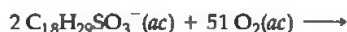
- 18.35** Suponga que se desea utilizar la ósmosis inversa para reducir el contenido de sal de agua salobre que contiene una concentración total de sales de 0.22 M a un valor de 0.01 M, con el fin de aprovecharla para el consumo humano. ¿Cuál es la presión mínima necesaria para aplicarla en los permeadores (Figura 18.16) para lograr este objetivo, asumiendo que la operación ocurre a 298 K? (*Sugerencia:* consulte la sección 13.5).
- 18.36** Asuma que un aparato portátil de ósmosis inversa como el que aparece en la figura 18.17 funciona con agua de mar, cuyas concentraciones de iones componentes aparecen en la tabla 18.6, y que el agua desalinizada que sale tiene una molaridad efectiva de aproximadamente 0.02 M. ¿Cuál es la presión mínima que se debe aplicar al bombear manualmente a 297 K para provocar que ocurra una ósmosis inversa? (*Sugerencia:* consulte la sección 13.5).

Agua dulce

- 18.37** Escriba los productos comunes que se forman cuando un material orgánico que contiene los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno se descompone (a) bajo condiciones aeróbicas, (b) bajo condiciones anaeróbicas.
- 18.38** (a) Explique por qué la concentración del oxígeno disuelto en agua dulce es un indicador importante de la calidad del agua. (b) ¿Cómo se ve afectada la solubilidad del oxígeno en el agua al aumentar la temperatura?
- 18.39** El anión orgánico



se encuentra en la mayoría de los detergentes. Asuma que el anión experimenta una descomposición aeróbica de la siguiente forma:



¿Cuál es la masa total de O_2 necesaria para biodegradar 1.0 g de esta sustancia?

- 18.40** La masa diaria promedio de O_2 que se toma de las descargas de drenaje en Estados Unidos es de 59 g por persona. ¿Cuántos litros de agua a 9 ppm de O_2 quedan agotados totalmente de oxígeno en un día para una población total de 120,000 personas?

- 18.41** Escriba una ecuación química balanceada para describir la forma en que se eliminan los iones de magnesio en el tratamiento del agua mediante la adición de cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 18.42** (a) ¿Cuál de las siguientes especies iónicas podrían ser las responsables de la dureza en un suministro de agua: Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ ? (b) ¿Cuáles son las propiedades de un ion que determinan si éste contribuye a la dureza del agua?
- 18.43** ¿Cuántos moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de Na_2CO_3 se deben agregar para ablandar 1200 L de agua en la cual $[\text{Ca}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{HCO}_3^-] = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$?
- 18.44** La concentración de Ca^{2+} en un suministro de agua particular es de $5.7 \times 10^{-3} \text{ M}$. La concentración del ion bicarbonato, HCO_3^- , en la misma agua es igual a $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$. ¿Cuáles son las masas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 que se deben agregar a $5.0 \times 10^7 \text{ L}$ de esta agua para reducir el nivel de Ca^{2+} a 20% de su nivel original?

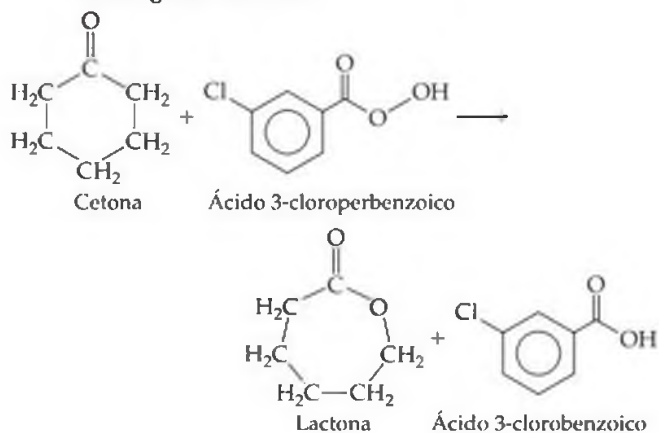
- 18.45** Con frecuencia el sulfato ferroso (FeSO_4) se utiliza como coagulante en la purificación del agua. La sal de hierro(II) se disuelve en el agua para purificarla, y luego oxidarla al estado de hierro(III) mediante oxígeno disuelto, al tiempo que se forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gelatinoso, asumiendo que el pH se encuentra aproximadamente sobre 6. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante oxígeno disuelto, y para la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ mediante la reacción de $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ con $\text{HCO}_3^-(\text{ac})$.
- 18.46** ¿Qué propiedades hacen a una sustancia un buen coagulante para la purificación del agua?

Química verde

- 18.47** Uno de los principios de la química verde establece que es mejor utilizar menos etapas como sea posible en la elaboración de nuevas sustancias químicas. ¿Cómo se relaciona este principio con la eficiencia de energía?

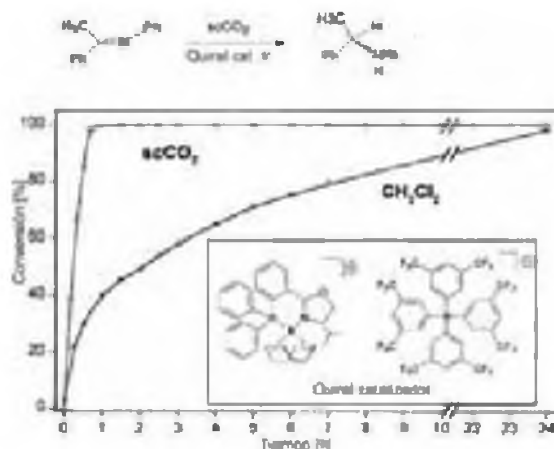
- 18.48** Explique de qué forma un catalizador puede realizar procesos con energía más eficiente.

- 18.49** La reacción de Baeyer-Villiger es una clásica reacción orgánica de oxidación para convertir cetonas en lactonas, como en la siguiente reacción:



La reacción se utiliza en la fabricación de plásticos y productos farmacéuticos. Sin embargo, el reactivo ácido 3-cloroperbenzoico es de alguna manera sensible a los choques, y propenso a hacer explosión. Además, el ácido 3-clorobenzoico es un producto de desecho. Un proceso alternativo desarrollado utiliza peróxido de hidrógeno y un catalizador que consta de estaño depositado dentro de un soporte sólido. El catalizador se recupera con facilidad de la mezcla de la reacción. (a) ¿Cuál esperaría que fuera el otro producto de oxidación de la cetona a la lactona por el peróxido de hidrógeno? (b) ¿Cuáles son los principios de la química verde a los se puede hacer referencia mediante el uso del proceso propuesto?

- 18.50** La reacción que aparece a continuación se realizó con un catalizador de iridio, tanto en un CO_2 (scCO_2) supercrítico como en el disolvente clorado CH_2Cl_2 . Los datos cinéticos para la reacción en ambos disolventes están dibujados en la gráfica. ¿Por qué es éste un buen ejemplo de una reacción de química verde?



EJERCICIOS ADICIONALES

- 18.51** Uno de sus amigos observó cada uno de los siguientes términos en los artículos de un periódico y le gustaría tener una explicación al respecto: (a) lluvia ácida, (b) gas invernadero, (c) smog fotoquímico, (d) adelgazamiento de la capa de ozono. Escriba una explicación breve de cada término, e identifique una o dos de las sustancias químicas asociadas con cada uno.
- 18.52** Suponga que en otro planeta la atmósfera consta de 17% de Kr, 38% de CH_4 , 45% de O_2 . ¿Cuál es la masa molar promedio en la superficie? ¿Cuál es la masa molar promedio a una altitud a la cual todo el O_2 se fotodisocia?
- 18.53** Si una molécula promedio de O_3 "vive" sólo entre 100 y 200 segundos en la estratosfera antes de disociarse, ¿de qué manera el O_3 puede ofrecer alguna protección contra la radiación ultravioleta?
- 18.54** Muestre de qué manera las ecuaciones 18.7 y 18.9 se pueden adicionar para formar la ecuación 18.10 (podría ser necesario multiplicar una de las reacciones por un factor para adicionarlas correctamente).
- 18.55** ¿Qué propiedades de los CFCs los hacen ideales para distintas aplicaciones comerciales pero los hacen también un problema de largo plazo para la estratosfera?
- 18.56** Los halones son fluorocarbonos que contienen bromo, como el CBrF_3 . Se emplean mucho como agentes espumosos para combatir el fuego. Como los CFCs, los halones no son nada reactivos y finalmente se pueden dispersar en la estratosfera. (a) De acuerdo con los datos de la tabla 8.4, ¿se espera

que ocurra la fotodisociación de los átomos de Br en la estratosfera? (b) Proponga un mecanismo por medio del cual la presencia de los halones en la estratosfera pudiera conducir a la disminución del ozono en la estratosfera.

- 18.57** Se estima que el tiempo de vida de los HFCs en la estratosfera es de entre 2 y 7 años. Si los HFCs tienen vidas tan largas, ¿por qué se utilizan para reemplazar a los CFCs?

- [18.58]** El radical hidróxilo, OH , se forma a bajas altitudes mediante la reacción de átomos de oxígeno excitado con agua.



- (a) Escriba la estructura de Lewis para el radical hidroxilo. (Sugerencia: tiene un electrón impar). Una vez producido, el radical hidroxilo es muy reactivo. Explique por qué cada una de las siguientes series de reacciones afecta la contaminación de la troposfera.
- (b) $\text{OH} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$
- (c) $\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{OOH}$
 $\text{OOH} + \text{NO} \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
- (d) $\text{OH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{OOCH}_3$
 $\text{OOCH}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{OCH}_3 + \text{NO}_2$

- 18.59** Explique, mediante el uso del principio de Le Châtelier, por qué la constante de equilibrio para la formación de NO a partir de N_2 y O_2 aumenta al aumentar la temperatura, mientras que la constante de equilibrio para la formación de NO_2 a partir de NO y O_2 disminuye al aumentar la temperatura.

- 18.60** La afinidad del monóxido de carbono con la hemoglobina es de aproximadamente 210 veces la del O_2 . Asuma que una persona inhala aire que contiene 125 ppm de CO. Si toda la hemoglobina que sale de los pulmones transporta ya sea oxígeno o CO, calcule la fracción en la forma de carboxihemoglobina.
- 18.61** El gas natural consta primordialmente de metano, $CH_4(g)$. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la combustión completa del metano para producir $CO_2(g)$ como único producto que contiene carbono. (b) Escriba una ecuación química balanceada para la combustión incompleta del metano para producir $CO(g)$ como único producto que contiene carbono. (c) A 25 °C y 1.0 atm de presión, ¿cuál es la cantidad mínima de aire seco necesaria para la combustión completa de 1.0 L de $CH_4(g)$ a $CO_2(g)$?
- 18.62** Una de las posibles consecuencias del calentamiento global es el aumento de la temperatura del agua en los océanos. Los océanos sirven como para “hundir” el CO_2 al disolver grandes cantidades de él. (a) ¿Cómo se vería afectada la solubilidad del CO_2 en los océanos con el aumento de la temperatura del agua? (c) Explique las implicaciones de su respuesta al inciso (a) para el problema del calentamiento global.
- 18.63** La proporción de energía que choca contra la Tierra tiene una energía promedio de 169 watts por metro cuadrado. La proporción de la energía que irradia la superficie de la Tierra tiene en promedio 390 watts por metro cuadrado. Al comparar estos números, uno podría esperar que el planeta se enfriara demasiado rápido, sin embargo no lo hace. ¿Por qué?
- 18.64** La energía solar que choca con la Tierra diariamente tiene un promedio de 169 watts por metro cuadrado. El uso máximo de energía eléctrica en la ciudad de Nueva York es de 12,000 megawatts. Al considerar que la tecnología actual para la conversión de energía solar tiene una eficiencia sólo del 10%, ¿desde cuántos metros cuadrados de tierra se debe captar la luz del Sol para proporcionar esta energía máxima? (Como comparación, el área total de la ciudad es de 830 km²).
- 18.65** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: (a) La molécula de óxido nítrico experimenta fotodisociación en la atmósfera superior. (b) La molécula de óxido nítrico experimenta fotoionización en la atmósfera superior. (c) El óxido nítrico experimenta oxidación por ozono en la estratosfera. (d) El dióxido de nitrógeno se disuelve en agua para formar ácido nítrico y óxido nítrico.
- 18.66** (a) Explique por qué el $Mg(OH)_2$ se precipita cuando se adiciona el ion CO_3^{2-} a una disolución que contiene Mg^{2+} . (b) ¿Se precipitará $Mg(OH)_2$ al adicionar 4.0 g de Na_2CO_3 a 1.00 L de una disolución que contiene 125 ppm de Mg^{2+} ?
- [18.67]** Recientemente se ha señalado que podrían aumentar las cantidades de NO en la troposfera comparadas con el pasado debido al extenso uso de los compuestos que contienen nitrógeno en los fertilizantes. Si asumimos que el NO puede en algún momento difundirse en la estratosfera, ¿cómo podría afectar las condiciones de vida en la Tierra? Con el uso de índice del libro, busque la química de los óxidos de nitrógeno. ¿Qué trayectorias químicas podrían seguir el NO en la troposfera?
- [18.68]** Al momento de escribir este libro, los estándares de la EPA limitaron los niveles de ozono atmosférico en ambientes urbanos a 84 ppb. ¿Cuántos moles de ozono existirían en el aire por arriba del condado de Los Ángeles (un área de aproximadamente 4000 millas cuadradas; considere una altura de 10 m sobre el suelo) si el ozono tuviera esta concentración?

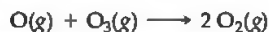
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 18.69** En Estados Unidos, la concentración promedio estimada de NO_2 en el aire en 2006 fue de 0.016 ppm. (a) Calcule la presión parcial de NO_2 en una muestra de este aire cuando la presión atmosférica es de 755 torr (99.1 kPa). (b) ¿Cuántas moléculas de NO_2 están presentes bajo estas condiciones a 20 °C en un cuarto que mide 15 × 14 × 8 ft?
- [18.70]** En 1986 una planta de energía eléctrica en Taylorsville, Georgia, Estados Unidos, quemó 8,376,726 toneladas de carbón, un récord nacional en ese entonces. (a) Asumiendo que el carbón era 83% de carbono y 2.5% de azufre y que la combustión fue completa, calcule el número de toneladas de dióxido de carbono y de dióxido de azufre producido por la planta durante el año. (b) Si el 55% del SO_2 se pudiera eliminar por la reacción con CaO pulverizado para formar $CaSO_3$, ¿cuántas toneladas de $CaSO_3$ se producirían?
- 18.71** El suministro de agua para una ciudad del medio oeste de Estados Unidos contiene las siguientes impurezas: arena gruesa, partículas finamente divididas, ion nitrato, trihalometanos, fósforo disuelto en la forma de fosfatos, cepas bacterianas potencialmente nocivas, sustancias orgánicas disueltas. ¿Cuál de los procesos o agentes siguientes, si existe, es efectivo para eliminar cada una de estas impurezas: filtración de arena gruesa, filtración con carbono activado, aereación, ozonización, precipitación con hidróxido de aluminio?
- 18.72** La concentración de H_2O en la estratosfera es de aproximadamente 5 ppm. Se lleva a cabo la fotodisociación de la siguiente manera:
- $$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$$
- (a) Escriba las estructuras de puntos de Lewis tanto para reactivos como para productos.
- (b) Mediante el uso de la tabla 8.4, calcule la longitud de onda necesaria para provocar la disociación.
- (c) El radical hidroxilo OH, puede reaccionar con ozono, dadas las reacciones siguientes:
- $$OH(g) + O_3(g) \longrightarrow HO_2(g) + O_2(g)$$
- $$HO_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + O_2(g)$$
- ¿Qué reacción general resulta de estas dos reacciones elementales?, ¿cuál es el catalizador en la reacción general? Explique su respuesta.
- 18.73** La bioremediación es el proceso mediante el cual las bacterias reparan su ambiente en respuesta, por ejemplo, a un derrame de petróleo. La eficiencia de las bacterias para “comer” hidrocarburos depende de la cantidad de oxígeno en el sistema, pH, temperatura y muchos otros factores. En ciertos derrames de petróleo, los hidrocarburos del petróleo desaparecen con una constante de velocidad de primer orden igual a $2 \times 10^{-6} s^{-1}$. ¿Cuántos días tomará para que los hidrocarburos disminuyan al 10% de su valor inicial?
- 18.74** Las entalpías de formación estándar de ClO y ClO_2 son de 101 y 102 kJ/mol, respectivamente. Mediante el uso de estos datos y de los datos termodinámicos del apéndice C, calcule el cambio de entalpía general para cada etapa en el siguiente ciclo catalítico:
- $$ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO_2(g) + O_2(g)$$
- $$ClO_2(g) + O(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$

¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción general que resulta de estas dos etapas?

- 18.75** La razón principal por la que la destilación es un método costoso para la purificación del agua es la cantidad de energía necesaria para calentar y vaporizar el agua. (a) Mediante el uso de la densidad, el calor específico y el calor de vaporización del agua que aparecen en el apéndice B, calcule la cantidad de energía necesaria para vaporizar 1.00 gal de agua a una temperatura inicial del agua de 20 °C. (b) Si la energía se proporciona mediante electricidad a un costo de \$0.085/kWh, calcule su costo. (c) Si el agua destilada se vende en una tienda de abarrotes a \$1.26 por galón, ¿qué porcentaje del precio de venta se representa mediante el costo de la energía?

- [18.76]** Una reacción que contribuye al adelgazamiento de la capa de ozono en la estratosfera es la reacción directa entre los átomos de oxígeno con el ozono:



A 298 K la constante de velocidad para esta reacción es igual a $4.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (a) Basado en las unidades de la constante de velocidad, escriba la probable ley de velocidad para esta reacción. (b) ¿Esperaría que esta reacción ocurra mediante un solo proceso elemental? Explique por qué sí o por qué no. (c) De la magnitud de la constante de velocidad, ¿esperaría que la energía de activación de esta reacción sea grande o pequeña? Explique su respuesta. (d) Utilice los valores de ΔH_f° del apéndice C para estimar el cambio de entalpía de esta reacción. ¿Eleva o disminuirá esta reacción la temperatura de la estratosfera?

- 18.77** El dióxido de nitrógeno (NO_2) es la única especie gaseosa importante en la atmósfera inferior que absorbe luz visible. (a) Escriba las estructuras de Lewis para el NO_2 . (b) ¿Cómo explica esta estructura el hecho de que el NO_2 se dimeriza para formar N_2O_4 ? De acuerdo con lo que pueda investigar en el libro respecto a esta reacción de dimerización, ¿esperaría encontrar el NO_2 que se forma en un ambiente urbano en la forma de un dímero? Explique su respuesta. (c) ¿Qué productos esperarías obtener, si los hay, de las reacciones de NO_2 con CO? (d) ¿Esperaría que el NO_2 generado en un ambiente urbano migre a la estratosfera? Explique su respuesta.

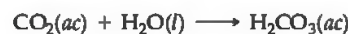
- 18.78** Se recolectaron los datos siguientes para la destrucción de O_3 mediante $\text{H}(\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH})$ a muy bajas concentraciones:

Experimento	$[\text{O}_3], \text{M}$	$[\text{H}], \text{M}$	Velocidad inicial, M/s
1	5.17×10^{-33}	3.22×10^{-26}	1.88×10^{-14}
2	2.59×10^{-33}	3.25×10^{-26}	9.44×10^{-15}
3	5.19×10^{-33}	6.46×10^{-26}	3.77×10^{-14}

- (a) Escriba la ley de velocidad para esta reacción.
(b) Calcule la constante de velocidad.

- 18.79** La degradación de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (un HFC) mediante radicales OH en la troposfera es de primer orden en cada reactivo y tiene una constante de velocidad de $K = 1.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 4 °C. Si las concentraciones troposféricas de OH y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ son de 8.1×10^5 y 6.3×10^8 moléculas por cm^{-3} , respectivamente, ¿cuál es la velocidad de reacción a esta temperatura en M/s ?

- [18.80]** La constante de la ley de Henry para el CO_2 en agua a 25 °C es de $3.1 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$. (a) ¿Cuál es la solubilidad del CO_2 en agua a esta temperatura si la disolución está en contacto con el aire a presión atmosférica normal? (b) Asuma que todo este CO_2 está en la forma de H_2CO_3 , producido mediante la reacción entre CO_2 y H_2O :



¿Cuál es el pH de esta disolución?

- [18.81]** Si el pH de 1.0 in de lluvia sobre 1500 mi^2 es de 3.5, ¿cuántos kilogramos de H_2SO_4 están presentes, asumiendo que es el único ácido que contribuye al pH?
- [18.82]** La precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$) en ocasiones se utiliza para purificar el agua. (a) Estime el pH con el que comenzará la precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ si se adicionan 5.0 lb de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2000 gal de agua. (b) ¿Aproximadamente cuántas libras de CaO se deben agregar al agua para lograr este pH?

TERMODINÁMICA
QUÍMICA**EL TANQUE EXTERNO DE COLOR**

naranja que se encuentra debajo del transbordador espacial almacena tanques de hidrógeno y oxígeno. La reacción de hidrógeno y oxígeno que produce agua impulsa al transbordador para ponerlo en órbita.

Una vez que la mezcla comienza a arder, la reacción avanza de manera espontánea hasta completarse, lo que genera calor y luz. El proceso inverso, la formación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua, no ocurre de manera espontánea.

A CONTINUACIÓN...

19.1 Procesos espontáneos

En este capítulo veremos por qué los cambios que ocurren en la naturaleza tienen un carácter direccional. Éstos se mueven de manera *espontánea* en un sentido pero no en el sentido inverso.

19.2 Entropía y la segunda ley de la termodinámica

En esta sección explicaremos la *entropía*, la cual es una función de estado termodinámico que es importante para determinar si un proceso es espontáneo. La *segunda ley de la termodinámica* nos indica que en cualquier proceso espontáneo, la entropía del universo (el sistema más su entorno) aumenta.

19.3 Interpretación molecular de la entropía

En un nivel molecular, veremos que un aumento de entropía está asociado con un aumento en el número de *microestados* disponibles. El cambio de entropía también puede visualizarse como una medida de la aleatoriedad de un sistema a una temperatura definida. La *tercera ley de la termodinámica* establece que la entropía de un sólido cristalino perfecto a 0 K es cero.

19.4 Cambios de entropía en las reacciones químicas

A partir de las *entropías molares estándar* tabuladas, podemos calcular los cambios de entropía estándar en el caso de sistemas que experimentan una reacción.

19.5 Energía libre de Gibbs

Después analizaremos otra función de estado termodinámico, la *energía libre* (o *energía libre de Gibbs*), la cual es una medida de cuán alejado se encuentra un sistema del equilibrio. El cambio de energía libre mide la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse de un proceso y proporciona información sobre el sentido en el que avanzará una reacción química de forma espontánea.

19.6 Energía libre y temperatura

Veremos cómo la relación entre el cambio de energía libre, el cambio de entalpía y el cambio de entropía proporciona una visión general para comprender cómo la temperatura afecta la espontaneidad de un proceso.

19.7 Energía libre y la constante de equilibrio

Por último consideraremos cómo el cambio de energía libre estándar de una reacción química puede utilizarse para calcular la constante de equilibrio del proceso.

LA ENERGÍA NECESARIA PARA IMPULSAR AL TRANSBORDADOR ESPACIAL

hacia el espacio se obtiene mediante dos cohetes impulsores de combustible sólido y un motor cohete que depende de la combustión de hidrógeno y oxígeno para formar agua. El hidrógeno y el oxígeno se almacenan como líquidos a

muy bajas temperaturas en tanques montados debajo del transbordador espacial. Cuando los vapores del hidrógeno y el oxígeno se queman, reaccionan muy rápido y casi por completo, y producen enormes cantidades de vapor de agua y calor. Dos de las preguntas más importantes que se plantean los químicos cuando diseñan y utilizan reacciones químicas son: ¿qué tan rápida es la reacción? y ¿qué tanto avanza? La primera pregunta se aborda mediante el estudio de la cinética química, la cual explicamos en el capítulo 14. La segunda involucra a la constante de equilibrio, la cual analizamos en el capítulo 15.

En el capítulo 14 aprendimos que las velocidades de las reacciones químicas están controladas en gran medida por un factor relacionado con la energía, es decir, la energía de activación de la reacción. ➡ (Sección 14.5) En general, a menor energía de

activación, mayor velocidad a la que avanza una reacción. En el capítulo 15 vimos que el equilibrio depende de las velocidades de las reacciones directa e inversa: el equilibrio se alcanza cuando reacciones opuestas ocurren a la misma velocidad.

∞ (Sección 15.1) Como las velocidades de reacción están muy relacionadas con la energía, es lógico que el equilibrio también dependa de cierta manera de la energía.

En este capítulo analizaremos la conexión entre la energía y el alcance de una reacción. Para lograrlo, tenemos que ahondar en la *termodinámica química*, el área de la química que trata con las relaciones de energía. En el capítulo 5 encontramos por primera vez el tema de la termodinámica y explicamos la naturaleza de la energía, la primera ley de la termodinámica y el concepto de entalpía. Recuerde que el cambio de entalpía es el calor transferido entre el sistema y su entorno durante un proceso a presión constante. ∞ (Sección 5.3)

Ahora veremos que las reacciones involucran no sólo cambios de entalpía, sino también cambios de *entropía*; otra cantidad termodinámica importante. Nuestra explicación de entropía nos llevará hacia la segunda ley de la termodinámica, la cual proporciona una visión general sobre por qué los cambios físicos y químicos tienden hacia un sentido en lugar de otro. Por ejemplo, dejamos caer un ladrillo y llega al suelo; no esperamos que los ladrillos espontáneamente se eleven del suelo hacia nuestra mano. Cuando encendemos una vela, se consume; no esperamos que la vela medio consumida se regenere a sí misma de forma espontánea, aun cuando conservemos todos los gases que se produjeron cuando se quemó. La termodinámica nos ayuda a comprender la importancia de este carácter direccional de los procesos, ya sean exotérmicos o endotérmicos.

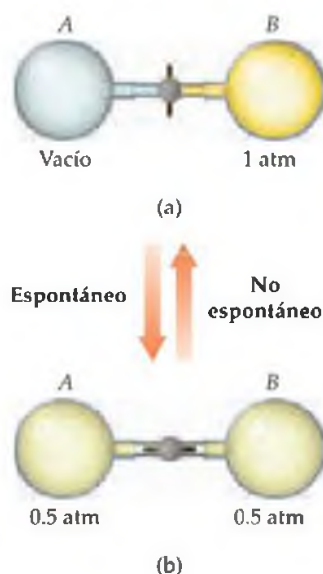
19.1 PROCESOS ESPONTÁNEOS

La primera ley de la termodinámica establece que *la energía se conserva*. ∞ (Sección 5.2) En otras palabras, la energía no se crea ni se destruye en cualquier proceso, ya sea la caída de un ladrillo, la combustión de una vela o la fusión de un cubo de hielo. La energía puede transferirse entre un sistema y su entorno o puede convertirse de una forma a otra, pero la energía total permanece constante. Expresamos de manera matemática la primera ley de la termodinámica como $\Delta E = q + w$, donde ΔE es el cambio en la energía interna de un sistema, q es el calor que absorbe el sistema desde su entorno y w es el trabajo que realiza el entorno sobre el sistema.

La primera ley nos ayuda a hacer el balance, por así decirlo, del calor transferido entre un sistema y su entorno, y el trabajo realizado por un proceso o reacción específicos. Pero la primera ley no aborda otra característica importante de las reacciones: su grado de avance. Como vimos en la introducción la experiencia nos indica que los procesos físicos y químicos tienen un carácter direccional. Por ejemplo, el sodio metálico y el cloro gaseoso se combinan con facilidad para formar cloruro de sodio, el cual conocemos como sal de mesa. Nunca vemos que la sal de mesa se descomponga de manera espontánea para formar sodio y cloro (¿alguna vez ha oído el cloro en la cocina o ha visto sodio metálico en la sal de mesa?). En ambos procesos (la formación de cloruro de sodio a partir de sodio y cloro y la descomposición de cloruro de sodio en sodio y cloro) la energía se conserva, como debe ser de acuerdo con la primera ley de la termodinámica. Sin embargo un proceso ocurre y el otro no. Se dice que un proceso que ocurre por cuenta propia sin intervención alguna del exterior es espontáneo. Un **proceso espontáneo** es aquel que ocurre por sí mismo, sin ayuda externa alguna.

Un proceso espontáneo ocurre en un sentido definido. Imagine que observa un video en el que un ladrillo se eleva desde el suelo. Podría concluir que el video está corriendo en sentido inverso; los ladrillos no se elevan mágicamente desde el suelo! Un ladrillo que cae es un proceso espontáneo, mientras que el proceso inverso es *no espontáneo*.

Un gas se expandirá en un espacio vacío, como muestra la figura 19.1 ◀, pero el proceso nunca se invertirá por sí mismo. La expansión del gas es espontánea. Asimismo, un clavo que se deja a la intemperie se corroerá (Figura 19.2 ▶). En este proceso, el hierro del clavo reacciona con el oxígeno del aire para formar óxido de hierro. Nunca esperaríamos que el clavo oxidado invirtiera este proceso y se volviera brillante. El proceso de corrosión es espontáneo, mientras que el proceso inverso no lo es. Hay muchísimos otros ejemplos que podríamos citar, que ilustren



▲ **Figura 19.1** Expansión espontánea de un gas ideal en un espacio vacío.

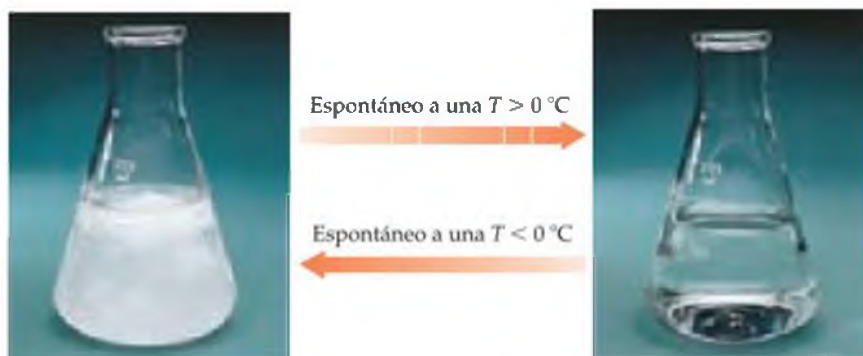
En (a) el matraz B contiene un gas ideal a 1 atm de presión y el matraz A está al vacío. En (b) se ha abierto la llave de paso que conecta los matraces. El gas ideal se expande para ocupar los matraces A y B a una presión de 0.5 atm. El proceso inverso (todas las moléculas de gas que regresan al matraz B) no es espontáneo.

la misma idea: los procesos que son espontáneos en un sentido, no son espontáneos en el sentido opuesto.

Las condiciones experimentales, como la temperatura y la presión, con frecuencia son importantes para determinar si un proceso es espontáneo. Por ejemplo, considere la fusión del hielo. Cuando la temperatura del entorno está por arriba de los 0°C a presiones atmosféricas ordinarias, el hielo se funde de manera espontánea, y el proceso inverso (el agua líquida que se vuelve hielo) no es espontáneo. Sin embargo, cuando el entorno está por debajo de los 0°C , lo contrario sí sucede. El agua líquida se convierte en hielo de manera espontánea y la conversión de hielo en agua *no* es espontánea (Figura 19.3 ♥).

A una $T = 0^{\circ}\text{C}$, el punto de fusión normal del agua, ¿qué ocurre cuando el matraz de la figura 19.3 contiene tanto agua líquida como hielo? En el punto de fusión normal de una sustancia, las fases sólida y líquida están en equilibrio. (Sección 11.5) A esta temperatura, las dos fases se interconvierten a la misma velocidad y no hay un sentido preferido para el proceso.

Es importante destacar que el hecho de que un proceso sea espontáneo no necesariamente significa que ocurrirá a una velocidad observable. Una reacción química es espontánea si ocurre por sí misma, sin importar su velocidad. Una reacción espontánea puede ser muy rápida, como en el caso de una neutralización ácido-base, o muy lenta, como en la corrosión del hierro. La termodinámica nos indica el sentido y el grado de avance de una reacción, pero no nos indica nada sobre la velocidad de la reacción.



▲ **Figura 19.3** La espontaneidad puede depender de la temperatura. A una $T > 0^{\circ}\text{C}$, el hielo se funde espontáneamente y se transforma en agua líquida. A una $T < 0^{\circ}\text{C}$ el proceso inverso (el agua que se congela y se transforma en hielo) es espontáneo. A $T = 0^{\circ}\text{C}$ los dos estados están en equilibrio.



▲ **Figura 19.2** Un proceso espontáneo. El hierro elemental del clavo brillante que aparece en la fotografía de arriba se combina espontáneamente con H_2O y O_2 del aire circundante para formar una capa de herrumbre, Fe_2O_3 , en la superficie del clavo.

■ EJERCICIO RESUELTO 19.1 | Identificación de los procesos espontáneos

Prediga si los siguientes procesos son espontáneos en la forma como se describen, espontáneos en el sentido inverso o están en equilibrio: (a) Cuando una pieza de metal calentada a 150°C se introduce en agua a 40°C , el agua se calienta más. (b) El agua a temperatura ambiente se descompone en $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$. (c) El vapor de benceno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$, a una presión de 1 atm se condensa y forma benceno líquido en el punto de ebullición normal del benceno, 80.1°C .

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide juzgar si cada proceso avanzará espontáneamente en el sentido indicado, en el sentido inverso o en ningún sentido.

Estrategia: Debemos pensar si cada proceso es consistente con lo que sabemos sobre el sentido natural de los sucesos o si esperamos que ocurra el proceso inverso.

Resolución: (a) Este proceso es espontáneo. Siempre que dos objetos con temperaturas distintas entran en contacto, el calor se transfiere del objeto más caliente al más frío. Entonces, el calor se transfiere del metal caliente al agua fría. La temperatura final, después de que el metal y el agua alcanzan la misma temperatura (equilibrio térmico), estará en algún punto entre las temperaturas iniciales del metal y el agua. (b) La experiencia nos indica que este proceso no es espontáneo; con certeza nunca hemos visto que los gases hidrógeno y oxígeno burbujan en forma espontánea fuera del agua! En cambio, el proceso

inverso (la reacción de H_2 y O_2 para formar H_2O) es espontánea. (c) Por definición, el punto de ebullición normal es la temperatura a la que un vapor a 1 atm está en equilibrio con su líquido. Entonces, ésta es una situación de equilibrio. Si la temperatura estuviera por debajo de los 80.1 °C, la condensación sería espontánea.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Bajo 1 atm de presión el $\text{CO}_2(\text{s})$ sublima a -78 °C . ¿La transformación de $\text{CO}_2(\text{s})$ en $\text{CO}_2(\text{g})$ a -100 °C y 1 atm de presión es un proceso espontáneo?

Respuesta: No, el proceso inverso es un proceso espontáneo a esta temperatura.

Un criterio de espontaneidad

Una canica que rueda hacia abajo por una pendiente o un ladrillo que cae de su mano pierden energía. La pérdida de energía es una característica común de un cambio espontáneo en los sistemas mecánicos. Durante la década de 1870, Marcellin Bertholet (1827-1907), un famoso químico de esa época, sugirió que el sentido de los cambios espontáneos en los sistemas químicos también estaba determinado por la pérdida de energía. Propuso que todos los cambios físicos y químicos espontáneos eran exotérmicos. Sin embargo, sólo se necesita un poco de tiempo para encontrar excepciones a esta generalización. Por ejemplo, la fusión del hielo a temperatura ambiente es espontáneo aun cuando éste es un proceso endotérmico. Asimismo, muchos procesos espontáneos de disolución, como la disolución de NH_4NO_3 , también son endotérmicos, como vimos en la sección 13.1. Por lo tanto, concluimos que aunque la mayoría de las reacciones espontáneas son exotérmicas, también hay otras reacciones espontáneas que son endotérmicas. Resulta claro que algún otro factor debe influir en la definición del sentido natural de los procesos. ¿Cuál es ese factor?

Para comprender por qué ciertos procesos son espontáneos, debemos considerar más de cerca las formas en las cuales el estado de un sistema pueda cambiar. Recuerde que las cantidades como la temperatura, la energía interna y la entalpía son *funciones de estado*, propiedades que definen un estado y no dependen de cómo se llegó a ese estado. (Sección 5.2) El calor transferido entre un sistema y su entorno, q , y el trabajo realizado por o sobre el sistema, w , *no* son funciones de estado. Los valores de q y w dependen de la trayectoria específica que se siguió de un estado a otro. Una de las claves para comprender la espontaneidad es distinguir entre las trayectorias reversibles e irreversibles entre estados.

PIÉNSELO UN POCO

¿Si un proceso no es espontáneo, significa que el proceso no puede ocurrir bajo ninguna circunstancia?

Procesos reversibles e irreversibles

En 1824, un ingeniero francés de 28 años de edad llamado Sadi Carnot (1796-1832) publicó un análisis sobre los factores que determinan qué tan eficientemente una máquina de vapor puede convertir el calor en trabajo. Carnot consideró cómo sería una máquina ideal; es decir, una con la mayor eficiencia posible. Observó que es imposible convertir el contenido de energía de un combustible por completo en trabajo, ya que una cantidad importante de calor siempre se pierde en el entorno. El análisis de Carnot proporcionó una visión general sobre cómo construir máquinas mejores y más eficientes y fue uno de los primeros estudios que después dio origen a la disciplina de la termodinámica.

Aproximadamente 40 años después, Rudolph Clausius (1822-1888), un físico alemán, amplió el trabajo de Carnot de una manera importante. Clausius concluyó que a la relación entre el calor liberado por una máquina ideal y la temperatura a la que se libera, q/T , se le podía atribuir un significado especial. Él estaba tan convencido de la importancia de esta relación que le dio un nombre especial, *entropía*; seleccionó de manera deliberada el nombre para que sonara como energía, para enfatizar su creencia acerca de la importancia de que la entropía era comparable a la de la energía.

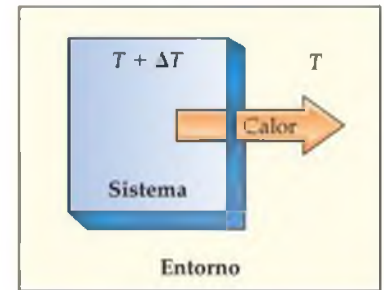
Una máquina ideal, una con la máxima eficiencia, funciona bajo un conjunto de condiciones ideales en las que todos los procesos son reversibles. En un **proceso reversible**, un sistema cambia de tal forma que el sistema y el entorno pueden volver a sus estados originales, revirtiendo *exactamente* el cambio. En otras palabras, podemos restablecer por completo el sistema a su condición original sin cambio neto alguno en él o en su entorno. Un **proceso irreversible** es aquél que no puede simplemente revertirse para restablecer al sistema y a su entorno a sus estados originales. Lo que Carnot descubrió es que la cantidad de trabajo que podemos extraer de cualquier proceso espontáneo depende de la forma en que se realiza el proceso. *Un cambio reversible produce la cantidad máxima de trabajo que puede realizar el sistema sobre su entorno ($w_{\text{rev}} = w_{\text{máx}}$).*

PIÉNSELO UN POCO

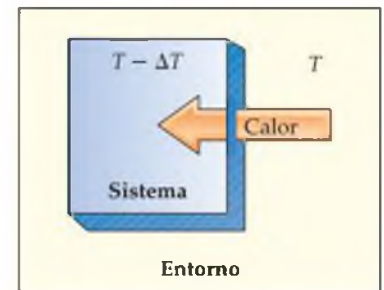
¿Si evapora agua y luego la condensa, necesariamente realiza un proceso reversible?

Veamos algunos ejemplos de procesos reversibles e irreversibles. Cuando dos objetos a temperaturas distintas están en contacto, el calor fluirá de manera espontánea del objeto más caliente hacia el más frío. Como es imposible hacer que el calor fluya en el sentido opuesto, el flujo de calor es irreversible. Dados estos hechos, ¿podemos imaginar cualesquiera condiciones bajo las cuales la transferencia de calor pueda ser reversible? Considere dos objetos o un sistema y su entorno, los cuales se encuentran en esencia a la misma temperatura, con sólo una diferencia infinitesimal (una diferencia de temperatura extremadamente pequeña, ΔT) para hacer que el calor fluya en el sentido deseado (Figura 19.4 ►). Entonces podemos invertir el sentido del flujo de calor haciendo un cambio infinitesimal de temperatura en el sentido opuesto. *Los procesos reversibles son aquellos que invierten su sentido siempre que se hace un cambio infinitesimal en alguna propiedad del sistema.*

Ahora consideremos otro ejemplo, la expansión de un gas ideal a temperatura constante. Se dice que un proceso a temperatura constante como éste es **isotérmico**. Para que el ejemplo sea sencillo, considere el gas del arreglo cilindro y pistón que aparece en la figura 19.5 ▼. Cuando se quita la división, el gas se expande de manera espontánea para llenar el espacio vacío. Como el gas se expande en el vacío sin presión externa, no realiza trabajo P - V sobre el entorno ($w = 0$). (Sección 5.3) Podemos utilizar el pistón para comprimir el gas de nuevo hacia su estado original, pero hacerlo requiere que el entorno realice trabajo sobre el sistema ($w > 0$). Es decir, al invertir el proceso se produjo un cambio en el entorno cuando se utilizó energía para realizar trabajo sobre el sistema. El hecho de que el sistema y el entorno no regresen a sus condiciones originales indica que el proceso es irreversible.

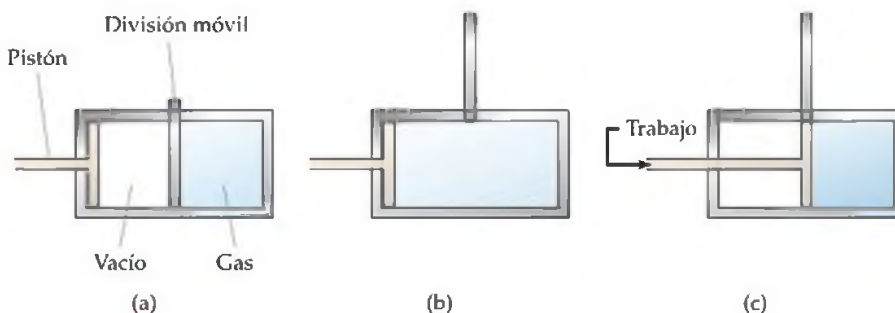


(a)



(b)

▲ **Figura 19.4 Flujo de calor reversible.** El calor puede fluir de manera reversible entre un sistema y su entorno si ambos tienen sólo una diferencia infinitesimalmente pequeña en la temperatura, ΔT . El sentido del flujo de calor puede cambiarse aumentando o disminuyendo la temperatura del sistema en un factor ΔT . (a) Aumentar la temperatura del sistema en ΔT ocasiona que el calor fluya del sistema hacia el entorno. (b) Disminuir la temperatura del sistema en ΔT ocasiona que el calor fluya del entorno hacia el sistema.



▲ **Figura 19.5 Un proceso irreversible.** Llevar al sistema hacia su estado original después de un proceso irreversible modifica el entorno. En (a) el gas se encuentra confinado del lado derecho del cilindro por una división. Cuando esta división se quita (b), el gas se expande de manera espontánea (irreversiblemente) para llenar todo el cilindro. El sistema no realiza trabajo alguno durante esta expansión. En (c) podemos utilizar el pistón para comprimir el gas y llevarlo hacia su estado original. Para hacerlo se necesita que el entorno realice trabajo sobre el sistema, lo que modifica en forma permanente el entorno.

¿Cómo sería una expansión reversible e isotérmica de un gas ideal? Ésta ocurriría sólo si la presión externa que actúa sobre el pistón balanceara exactamente la presión ejercida por el gas. Bajo estas condiciones, el pistón no se moverá a menos que la presión externa se reduzca muy lentamente, permitiendo a la presión del gas confinado reajustarse para mantener un equilibrio en las dos presiones. Este proceso gradual, infinitamente lento, en el que la presión externa y la interna siempre están en equilibrio es reversible. Si invirtiéramos el proceso y comprimiéramos el gas de la misma forma infinitamente lenta, podríamos regresar el gas a su volumen original. Además, el ciclo completo de expansión y compresión de este proceso hipotético se lleva a cabo sin cambio neto alguno en el entorno.

Como los procesos reales pueden cuando mucho sólo aproximarse al cambio lento, siempre en equilibrio asociado con los procesos reversibles, todos los procesos reales son irreversibles. Además, el inverso de cualquier proceso espontáneo es un proceso no espontáneo. Un proceso no espontáneo puede ocurrir sólo si el entorno realiza trabajo sobre el sistema. Por lo tanto, *cualquier proceso espontáneo es irreversible*. Incluso si regresamos el sistema a la condición original, el entorno habrá cambiado.

19.2 ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Ahora estamos más cerca de entender la espontaneidad, ya que sabemos que cualquier proceso espontáneo es irreversible. Pero, ¿cómo podemos utilizar este concepto para hacer predicciones sobre la espontaneidad de un proceso no conocido? Para comprender la espontaneidad es necesario que analicemos la cantidad termodinámica llamada **entropía**. La entropía ha estado asociada de diferentes formas con el grado de *desorden* de un sistema o con el grado de distribución o dispersión de la energía entre los diversos movimientos de las moléculas del sistema. De hecho, la entropía es un concepto multifacético, cuyas interpretaciones no se resumen con tanta facilidad por medio de una simple definición. En esta sección consideraremos cómo relacionar los cambios de entropía con la transferencia de calor y la temperatura. Nuestro análisis nos llevará a una profunda conclusión sobre la espontaneidad, a la cual llamamos la segunda ley de la termodinámica. En la sección 19.3 analizamos la importancia molecular de la entropía.

Cambio de entropía

La entropía, S , de un sistema es una función de estado como la energía interna, E , y la entalpía, H . Así como con estas cantidades, el valor de S es una característica del estado de un sistema.  (Sección 5.2) Por lo tanto, el cambio de entropía, ΔS , de un sistema depende sólo de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria que se siguió para pasar de un estado a otro:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} \quad [19.1]$$

En el caso especial de un proceso isotérmico, ΔS es igual al calor que sería transferido si el proceso fuera reversible, q_{rev} , dividido entre la temperatura a la que ocurre el proceso:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{constante } T) \quad [19.2]$$

Como S es una función de estado, podemos utilizar la ecuación 19.2 para calcular ΔS para *cualquier* proceso isotérmico, no sólo aquellos que son reversibles. Si un cambio entre dos estados es irreversible, calculamos ΔS utilizando una trayectoria reversible entre los estados.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo aceptamos el hecho de que S es una función de estado pero que ΔS depende de q , la cual no es una función de estado?

 ΔS en los cambios de fase

La fusión de una sustancia en su punto de fusión y la evaporación de una sustancia en su punto de ebullición son procesos isotérmicos. Considere la fusión del hielo. A 1 atm de presión, el hielo y el agua líquida están en equilibrio entre sí a 0°C . Imagine que fundimos un mol de hielo a 0°C y 1 atm para formar un mol de agua líquida a 0°C y 1 atm. Podemos lograr este cambio añadiendo cierta cantidad de calor al sistema desde el entorno: $q = \Delta H_{\text{fusión}}$. Ahora imagine que realizamos el cambio añadiendo el calor de forma infinitamente lenta elevando la temperatura del entorno de forma sólo infinitesimal por arriba de 0°C . Cuando hacemos el cambio de este modo, el proceso es reversible. Podemos invertir el proceso si de forma infinitamente lenta eliminamos la misma cantidad de calor, $\Delta H_{\text{fusión}}$ del sistema, utilizando el entorno inmediato que se encuentra de forma infinitesimal por debajo de 0°C . Entonces, $q_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{fusión}}$ y $T = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$.

La entalpía de fusión del H_2O es $\Delta H_{\text{fusión}} = 6.01\text{ kJ/mol}$ (la fusión es un proceso endotérmico y, por lo tanto, el signo de ΔH es positivo). Entonces, utilizamos la ecuación 19.2 para calcular $\Delta S_{\text{fusión}}$ para la fusión de un mol de hielo a 273 K :

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T} = \frac{(1\text{ mol})(6.01 \times 10^3\text{ J/mol})}{273\text{ K}} = 22.0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Observe que las unidades de ΔS , J/K, son energía dividida entre temperatura absoluta, como esperábamos de la ecuación 19.2.

EJERCICIO RESUELTO 19.2 Cálculo de ΔS en un cambio de fase

El mercurio elemental, Hg, es un líquido plateado a temperatura ambiente. El punto de congelación normal del mercurio es -38.9°C y su entalpía de fusión molar es $\Delta H_{\text{fusión}} = 2.29\text{ kJ/mol}$. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 50.0 g de Hg(l) se congelan en el punto de congelación normal?

SOLUCIÓN

Análisis: Primero reconocemos que la congelación es un proceso *exotérmico*; el calor se transfiere del sistema al entorno cuando un líquido se congela ($q < 0$). La entalpía de fusión es el ΔH del proceso de fusión. Como la congelación es el inverso de la fusión, el cambio de entalpía que acompaña al congelamiento de 1 mol de Hg es $-\Delta H_{\text{fusión}} = -2.29\text{ kJ/mol}$.

Estrategia: Utilizamos el $-\Delta H_{\text{fusión}}$ y el peso atómico del Hg para calcular q para el congelamiento de 50.0 g de Hg:

$$q = (50.0\text{ g Hg}) \left(\frac{1\text{ mol Hg}}{200.59\text{ g Hg}} \right) \left(\frac{-2.29\text{ kJ}}{1\text{ mol Hg}} \right) \left(\frac{1000\text{ J}}{1\text{ kJ}} \right) = -571\text{ J}$$

Utilizamos este valor de q como q_{rev} de la ecuación 19.2. Sin embargo, primero debemos convertir la temperatura a K:

$$-38.9^\circ\text{C} = (-38.9 + 273.15)\text{ K} = 234.3\text{ K}$$

Resolución: Ahora podemos calcular el valor de ΔS_{sis}

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-571\text{ J}}{234.3\text{ K}} = -2.44\text{ J/K}$$

Comprobación: El cambio de entropía es negativo porque el calor fluye del sistema, haciendo q_{rev} negativo.

Comentario: El procedimiento que utilizamos aquí puede utilizarse para calcular el ΔS de otros cambios de fase isotérmicos, como la evaporación de un líquido en su punto de ebullición.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El punto de ebullición normal del etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, es 78.3°C y su entalpía molar de vaporización es 38.56 kJ/mol . ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 68.3 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$ a 1 atm se condensan para formar el líquido en el punto de ebullición normal?

Respuesta: -163 J/K .

Un panorama detallado

EL CAMBIO DE ENTROPÍA CUANDO UN GAS SE EXPANDE ISOTÉRMICAMENTE

En general, veremos que si un sistema se vuelve más disperso, o más aleatorio, la entropía del sistema aumenta. Entonces, esperamos que la expansión espontánea de un gas dé como resultado un aumento de entropía. Para ilustrar cómo calcular el cambio de entropía asociado con un gas en expansión, considere la expansión de un gas ideal que en un principio está limitado por un pistón, como en la figura 19.5(c). Si el gas experimenta una expansión isotérmica reversible, el trabajo realizado por el movimiento del pistón sobre el entorno puede calcularse con ayuda de la ecuación siguiente:

$$w_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En esta ecuación, n es el número de moles del gas, R es la constante del gas, T es la temperatura absoluta, V_1 es el volumen inicial y V_2 es el volumen final. Observe que si $V_2 > V_1$, como debe ser en nuestra expansión, entonces $w_{\text{rev}} < 0$, lo que significa que el gas en expansión realiza un trabajo sobre el entorno.

Una de las características de un gas ideal es que su energía interna depende sólo de la temperatura, no de la presión. Así, cuando un gas ideal se expande a una temperatura constante, $\Delta E = 0$. Como $\Delta E = q_{\text{rev}} + w_{\text{rev}} = 0$, vemos que $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT$

$\ln(V_2/V_1)$. Entonces, utilizando la ecuación 19.2 podemos calcular el cambio de entropía del sistema:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [19.3]$$

Para 1.00 L de un gas ideal a 1.00 atm y 0 °C, podemos calcular el número de moles, $n = 4.46 \times 10^{-2}$ mol. La constante del gas, R , puede expresarse en unidades de J/mol·K, 8.314 J/mol·K (Tabla 10.2). Así, para la expansión del gas de 1.00 a 2.00 L, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sis}} &= (4.46 \times 10^{-2} \text{ mol}) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) \left(\ln \frac{2.00 \text{ L}}{1.00 \text{ L}} \right) \\ &= 0.26 \text{ J/K} \end{aligned}$$

En la sección 19.3 veremos que este aumento de entropía es una medida del aumento en la aleatoriedad de las moléculas, debido a la expansión.

Ejercicios relacionados: 19.27 y 19.28.

La segunda ley de la termodinámica

El concepto clave de la primera ley de la termodinámica es que la energía se conserva en cualquier proceso. Así, la cantidad de energía perdida por un sistema es igual a la cantidad ganada por su entorno. (Sección 5.1) Sin embargo, veremos que la entropía es diferente, ya que ésta en realidad aumenta en cualquier proceso espontáneo. De este modo, la suma del cambio de entropía del sistema y el entorno para cualquier proceso espontáneo siempre es mayor que cero. El cambio de entropía es como un signo que indica si un proceso es espontáneo. Ilustremos esta generalización considerando de nuevo la fusión del hielo, designando el hielo y el agua como nuestro sistema.

Calculemos el cambio de entropía del sistema y el cambio de entropía del entorno cuando un mol de hielo (una pieza con el tamaño aproximado de un cubo de hielo ordinario) se funde en la palma de su mano. El proceso no es reversible porque el sistema y el entorno están a temperaturas distintas. Sin embargo, como ΔS es una función de estado, el cambio de entropía del sistema es el mismo independientemente de si el proceso es reversible o irreversible. Justo antes del Ejercicio resuelto 19.2 calculamos el cambio de entropía del sistema:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(6.01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = 22.0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

El entorno inmediato en contacto con el hielo son sus manos, las cuales asumimos se encuentran a la temperatura corporal, 37 °C = 310 K. El calor perdido por sus manos es igual en magnitud a la cantidad de calor ganado por el hielo, pero con el signo opuesto, -6.01×10^3 J/mol. Por lo tanto, el cambio de entropía del entorno es

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(-6.01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{310 \text{ K}} = -19.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Entonces, el cambio de entropía total es positivo:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \left(22.0 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) + \left(-19.4 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) = 2.6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Si la temperatura del entorno no fuera 310 K, sino alguna otra temperatura infinitesimalmente por arriba de 273 K, la fusión sería reversible en lugar de irreversible. En ese caso, el cambio de entropía del entorno sería igual a -22.0 J/K y ΔS_{total} sería cero.

En general, cualquier proceso irreversible resulta en un aumento general de entropía, mientras que un proceso reversible no genera un cambio general de entropía. Esta afirmación general se conoce como la **segunda ley de la termodinámica**. La suma de la entropía de un sistema más la entropía del entorno es todo lo que hay, y entonces nos referimos al cambio de entropía total como el cambio de entropía del universo, ΔS_{univ} . Por lo tanto podemos enunciar la segunda ley de la termodinámica en términos de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Proceso reversible: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

$$\text{Proceso irreversible: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0 \quad [19.4]$$

Todos los procesos reales que ocurren por cuenta propia son irreversibles (los procesos reversibles son una idealización útil). Estos procesos también son espontáneos. Así, *la entropía total del universo aumenta con cualquier proceso espontáneo*. Esta profunda generalización es incluso otra forma de expresar la segunda ley de la termodinámica.

PIÉNSELO UN POCO

La oxidación del hierro se ve acompañada por una disminución en la entropía del sistema (el hierro y el oxígeno). ¿Qué podemos concluir sobre el cambio de entropía del entorno?

La segunda ley de la termodinámica nos indica el carácter esencial de cualquier cambio espontáneo; éste siempre es acompañado por un aumento general de entropía. De hecho, podemos utilizar este criterio para predecir si los procesos serán espontáneos. Sin embargo, antes de comenzar a utilizar la segunda ley para predecir la espontaneidad, veremos que es útil analizar más profundamente el significado de la entropía desde una perspectiva molecular.

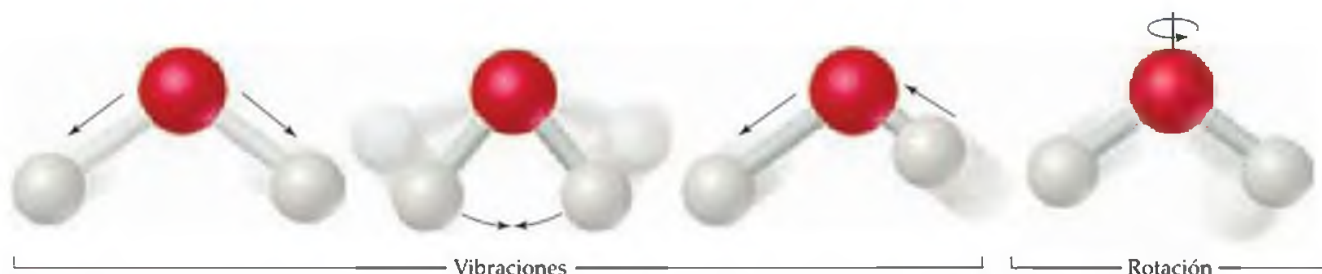
En lo que resta de este capítulo, nos enfocaremos principalmente en los sistemas que encontramos, más que en sus entornos. Para simplificar la notación, en general nos referiremos al cambio de entropía del sistema sólo como ΔS , en lugar de indicar explícitamente ΔS_{sis} .

19.3 INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA

Como químicos, nos interesan las moléculas. ¿Qué tiene que ver la entropía con ellas y sus transformaciones?, ¿qué propiedad molecular refleja la entropía? Ludwig Boltzmann (1844-1906) dio un significado conceptual a la entropía. Para comprender la contribución de Boltzmann debemos analizar las formas en que las moléculas pueden almacenar energía.

Movimientos moleculares y energía

Cuando una sustancia se calienta, el movimiento de sus moléculas aumenta. Cuando estudiamos la teoría cinética molecular de los gases, encontramos que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas ideal es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas. ∞ (Sección 10.7) Eso significa que a mayor temperatura, las moléculas se mueven más rápido y poseen más energía cinética. Además, los sistemas más calientes tienen una *distribución más amplia* de velocidades moleculares, como podrá ver si vuelve a consultar la figura 10.18. Sin embargo, las partículas de un gas ideal son simplemente puntos idealizados sin volumen y sin enlaces, puntos que podemos visualizar como moviéndose rápidamente en el espacio. Las moléculas reales pueden experimentar tipos de movimientos más complejos.



▲ **Figura 19.6 Movimientos de vibración y rotación de una molécula de agua.** Los movimientos vibratorios de la molécula involucran desplazamientos periódicos de los átomos entre sí. Los movimientos de rotación involucran el giro de una molécula alrededor de un eje.

Las moléculas pueden presentar tres tipos de movimiento. La molécula completa puede moverse en un sentido, como en los movimientos de las partículas de un gas ideal o los movimientos de objetos más grandes, como una pelota de béisbol que se lanza a través de un campo de béisbol. A tal movimiento lo llamamos **movimiento de traslación**. Las moléculas de un gas tienen más libertad de movimiento de traslación que las de un líquido, las cuales a su vez tienen mayor libertad de traslación que las moléculas de un sólido.

Una molécula también puede experimentar **movimiento vibratorio**, en el que los átomos de la molécula se mueven periódicamente acercándose y alejándose entre sí, de forma parecida a como vibra un diapasón alrededor de su forma de equilibrio. Además, las moléculas pueden poseer **movimiento de rotación**, como si estuvieran girando como trompos. La figura 19.6 ▲ muestra los movimientos vibratorios y uno de los movimientos de rotación posibles para la molécula de agua. Estas formas diferentes de movimiento son formas en las que una molécula puede almacenar energía y nos referimos a ellas de manera colectiva como “energía de movimiento” de la molécula.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipos de movimientos puede experimentar una molécula que un solo átomo no puede experimentar?

Ecuación de Boltzmann y microestados

La ciencia de la termodinámica se desarrolló como un medio para describir las propiedades de la materia en nuestro mundo macroscópico sin importar la estructura microscópica de ésta. De hecho, la termodinámica fue un campo bien desarrollado antes de que los puntos de vista modernos sobre la estructura atómica y molecular siquiera se conocieran. Por ejemplo, las propiedades termodinámicas del agua se referían al comportamiento del agua en volumen (o hielo o vapor de agua) como una sustancia, sin considerar ninguna de las propiedades específicas de moléculas individuales de H_2O .

Para conectar las descripciones microscópicas y macroscópicas de la materia, los científicos desarrollaron el campo de la **termodinámica estadística**, la cual utiliza las herramientas de la estadística y la probabilidad para proporcionar el enlace entre los mundos macroscópico y microscópico. Aquí mostraremos cómo la entropía, la cual es una propiedad de la materia en volumen, puede conectarse con el comportamiento de los átomos y las moléculas. Debido a que las matemáticas de la termodinámica estadística son muy complejas, nuestra explicación será prácticamente conceptual.

Comencemos considerando un mol de un gas ideal en un estado termodinámico en particular, al que podemos definir especificando la temperatura, T , y el volumen, V , del gas (recuerde que la energía, E , de un gas ideal depende sólo de su temperatura y que fijando los valores de n , T y V , también fijamos el valor de la presión, P). ¿Qué ocurre con nuestra muestra de gas ideal en el nivel microscópico y cómo se relaciona lo que ocurre en ese nivel con la entropía de la muestra? Para abordar estas preguntas, debemos considerar tanto las posiciones de las moléculas de gas como sus energías cinéticas individuales, las cuales dependen de las velocidades de las moléculas. Cuando explicamos la teoría cinética molecular consideramos que las moléculas del gas estaban en constante movimiento dentro del volumen completo del recipiente. También vimos que las velocidades de las moléculas del gas seguían una distribución bien definida a una temperatura dada, como la que muestra la figura 10.18. ∞ (Sección 10.7)

Ahora imagine que pudiéramos tomar una “instantánea” de las posiciones y velocidades de todas las moléculas en un momento dado. Ese conjunto particular de 6×10^{23} posiciones y energías de las moléculas individuales de gas es a lo que llamamos **microestado** del sistema termodinámico. Un microestado es un solo arreglo posible de las posiciones y energías cinéticas de las moléculas de gas cuando éste se encuentra en un estado termodinámico específico. Podríamos visualizar nuestro sistema tomando instantáneas para ver otros microestados posibles. De hecho, sin duda alguna, hay un número tan impresionantemente grande de microestados que tomar instantáneas individuales de todos ellos no es factible. Sin embargo, como estamos analizando un gran número de partículas podemos utilizar las herramientas de estadística y probabilidad para determinar el número total de microestados para el estado termodinámico (es ahí en donde entra la parte *estadística* de la termodinámica estadística). Cada estado termodinámico tiene un número característico de microestados asociados a éste y utilizaremos el símbolo W para ese número.

La conexión entre el número de microestados de un sistema, W , y su entropía, S , se expresa con una ecuación simple bellamente desarrollada por Boltzmann:

$$S = k \ln W \quad [19.5]$$

En esta ecuación, k es la constante de Boltzmann, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Así, *la entropía es una medida de cuántos microestados están asociados con un estado macroscópico en particular*. La ecuación 19.5 aparece en la lápida de Boltzmann (Figura 19.7 ▶).



▲ **Figura 19.7 Lápida de Ludwig Boltzmann.** La famosa relación entre la entropía de un estado y el número de microestados disponibles está inscrita en la lápida de Boltzmann en Viena (en la época de Boltzmann, “log” se utilizaba para representar al logaritmo natural).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la entropía de un sistema que sólo tiene un microestado?

El cambio de entropía que acompaña a cualquier proceso es

$$\Delta S = k \ln W_{\text{final}} - k \ln W_{\text{inicial}} = k \ln \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}} \quad [19.6]$$

Por lo tanto, cualquier cambio en el sistema que lleva a un aumento en el número de microestados origina un valor positivo de ΔS : *la entropía aumenta con el número de microestados del sistema*.

Consideremos brevemente dos cambios sencillos a nuestra muestra de gas ideal y veamos cómo cambia la entropía en cada caso. Primero, suponga que aumentamos el volumen del sistema, lo cual es análogo a permitir que el gas se expanda de manera isotérmica. Un mayor volumen significa que hay un mayor número de posiciones disponibles para los átomos del gas. Entonces, habrá un mayor número de microestados para el sistema, después del aumento de volumen. Por lo tanto la entropía aumenta conforme aumenta el volumen, como vimos en el recuadro “Un panorama detallado” de la sección 19.2. Segundo, suponga que mantenemos el volumen fijo, pero aumentamos la temperatura. ¿Cómo afectará este cambio a la entropía del sistema? Recuerde la distribución de velocidades moleculares que presentamos en la figura 10.18. Un aumento de temperatura aumenta la velocidad promedio (rms) de las moléculas y amplía la distribución de las velocidades. Por lo tanto, las moléculas tienen un mayor número de energías cinéticas posibles y el número de microestados aumentará una vez más. La entropía del sistema por lo tanto aumentará con un aumento de temperatura.

Si consideramos moléculas reales en lugar de partículas de un gas ideal, también debemos considerar las diferentes cantidades de energías de vibración y rotación que tienen las moléculas, además de sus energías cinéticas. Por lo tanto, una colección de moléculas reales tiene un mayor número de microestados disponibles que el mismo número de partículas de un gas ideal. En general, *el número de microestados disponibles de un sistema aumenta con un aumento de volumen, un aumento de temperatura o un aumento en el número de moléculas, ya que cualquiera de estos cambios aumenta las posibles posiciones y energías de las moléculas del sistema*.

El juego de póquer algunas veces se utiliza como una analogía para analizar el concepto de los microestados asociados con un estado en particular. Existen alrededor de 2.6 millones de manos de cinco cartas distintas de póquer que pueden repartirse y cada una de estas manos puede visualizarse como un "microestado" posible para la mano repartida a cualquier jugador en una partida. La tabla 9.1 muestra dos manos de póquer. La probabilidad de que una mano en particular contenga cinco cartas específicas es la misma, sin importar cuáles cinco cartas se especifiquen. Así, existe la misma probabilidad de repartir cualquiera de las manos que aparecen en la tabla 19.1. Sin embargo, la primera mano, una flor imperial (del diez al as de un mismo palo), nos parece como una mucho más ordenada que la segunda mano, una de "nada". La razón para esto es clara si comparamos el número de arreglos de cinco cartas que corresponden a una flor imperial con el número que corresponde a una nada: sólo cuatro manos (microestados) para una flor imperial, pero más de 1.3 millones para una mano de nada. El estado "nada" tiene una probabilidad mayor de ser repartido de una baraja revuelta que el estado de flor imperial, debido a que hay demasiados arreglos de cartas que corresponden al estado de "nada". En otras palabras, el valor de W de la ecuación de Boltzmann (Ecuación 19.5) es mucho mayor para una nada que para una flor imperial. Este ejemplo nos enseña que hay una conexión entre la probabilidad y la entropía.

La entropía de cualquier sistema tiene una tendencia natural a aumentar, ya que el aumento de entropía representa un movimiento hacia un estado de mayor probabilidad. Utilicemos este razonamiento para explicar la expansión isotérmica de un gas, uno como el descrito en la figura 19.1. Cuando la llave de

paso se abre, las moléculas de gas están menos limitadas y existen más arreglos posibles para ellas (más microestados) en un volumen más grande. Los diversos microestados aparecen de forma esquemática en la figura 19.8. En esta figura, no intentamos describir el movimiento de las partículas, en cambio nos enfocamos sólo en sus posiciones. La dispersión de las moléculas en un volumen más grande representa el movimiento hacia el estado más probable.

Cuando utilicemos los términos aleatoriedad y desorden para describir la entropía, debemos ser cuidadosos de no dar un sentido estético a lo que queremos decir. Lo que debemos recordar es que la conexión fundamental con la entropía no está relacionada directamente con la aleatoriedad, desorden o dispersión de energía, sino con el número de microestados disponibles.

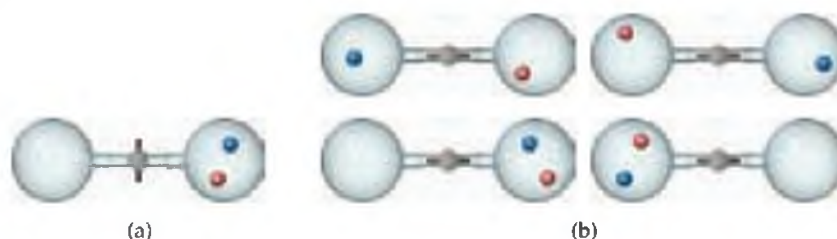


Figura 19.8 Probabilidad y las posiciones de las moléculas de gas. Las dos moléculas tienen los colores rojo y azul para darles seguimiento. (a) Antes de que se abra la llave de paso, ambas moléculas están en el matraz de la derecha. (b) Después de que se abre la llave de paso, hay cuatro posibles arreglos de las dos moléculas. Sólo uno de los cuatro arreglos corresponde a ambas moléculas que están en el matraz de la derecha. El mayor número de arreglos posibles corresponde al mayor desorden del sistema. En general, la probabilidad de que las moléculas permanezcan en el matraz original es $(\frac{1}{2})^n$, donde n es el número de moléculas.

TABLA 19.1 Comparación del número de combinaciones que pueden originar una mano de flor imperial con las que pueden dar una mano de "nada" en el póquer

Mano	Estado	Número de manos que originan este estado
	Flor imperial	4
	"Nada"	1,302,540

Los químicos utilizan diferentes formas para describir un aumento en el número de microestados y por lo tanto un aumento en la entropía de un sistema. Cada una de estas formas busca captar un sentido del aumento en la libertad de movimiento que ocasiona que las moléculas se dispersen si no están limitadas por barreras físicas o enlaces químicos. Algunos dicen que el aumento de entropía representa

un aumento en la *aleatoriedad* o *desorden* del sistema. Otros comparan el aumento de entropía con un aumento en la *dispersión* (*propagación*) de la *energía*, debido a que hay un aumento en el número de formas en que las posiciones y energías de las moléculas pueden distribuirse en el sistema. Cada una de estas descripciones (aleatoriedad, desorden y dispersión de energía) resulta conceptualmente útil si se aplica correctamente. De hecho, verá que es útil que mantenga estas descripciones en mente cuando evalúe los cambios de entropía.

Cómo hacer predicciones cualitativas sobre el ΔS

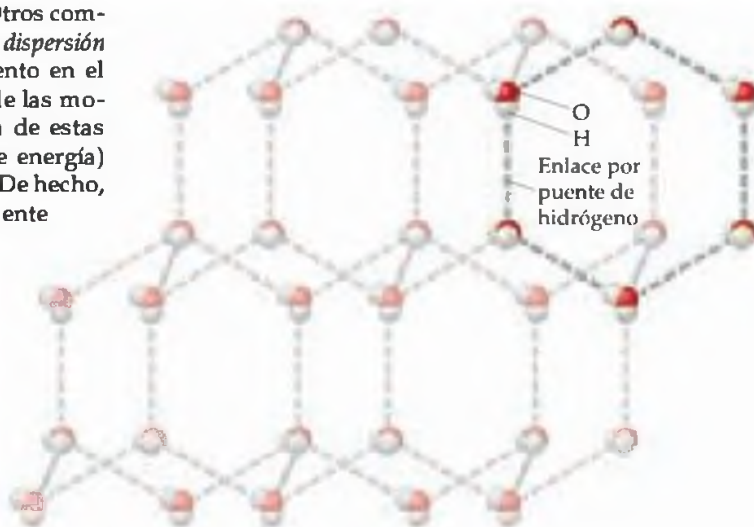
Por lo general no es difícil elaborar una imagen mental para estimar en forma cualitativa cómo cambia la entropía de un sistema cambia durante un proceso sencillo. En la mayoría de los casos, un aumento en el número de microestados, y por lo tanto un aumento de entropía, es paralelo a un aumento de

1. temperatura
2. volumen
3. número de partículas que se mueven independientemente

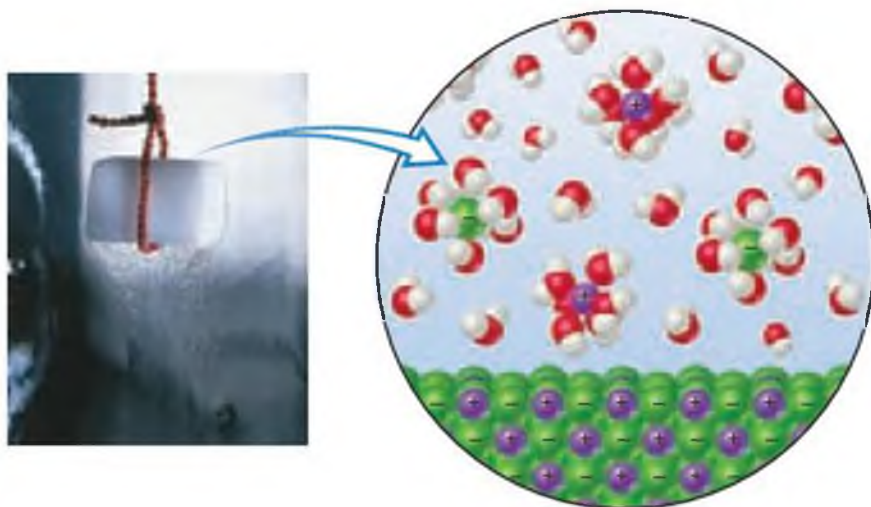
Por lo tanto, en general podemos hacer predicciones cualitativas sobre los cambios de entropía si nos enfocamos en estos factores. Por ejemplo, cuando el agua se evapora, las moléculas se dispersan en un volumen más grande. Debido a que ocupan un mayor volumen, hay un aumento en su libertad de movimiento, lo que origina más microestados disponibles y por lo tanto un aumento de entropía.

Considere la fusión del hielo. La estructura rígida de las moléculas de agua que aparecen en la figura 19.9 ▲, restringe el movimiento a sólo pequeñas vibraciones a través del cristal. En contraste, las moléculas del agua líquida son libres de moverse entre sí (traslación), de girar (rotación) y de vibrar. Por lo tanto, durante la fusión, el número de microestados disponibles aumenta y también lo hace la entropía.

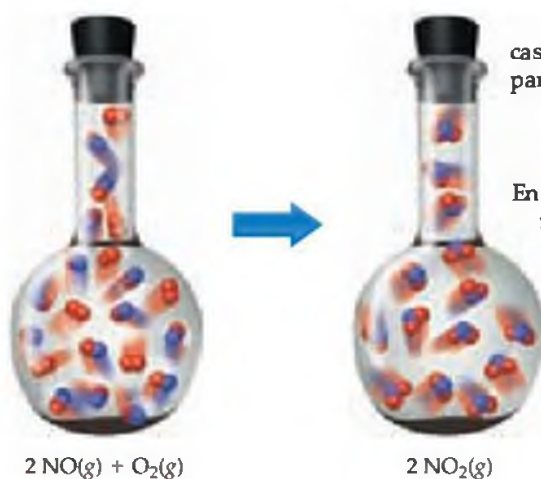
Cuando un sólido iónico, como el KCl, se disuelve en agua, una mezcla de agua y iones reemplaza al sólido puro y al agua pura (Figura 19.10 ▼). Los iones ahora se mueven en un volumen más grande y poseen más energía de movimiento que en el sólido rígido. Sin embargo, debemos tener cuidado, ya que las moléculas de agua se mantienen alrededor de los iones como agua de hidratación. (Sección 13.1) Estas moléculas de agua tienen menos energía de movimiento que antes, ya que ahora están confinadas al entorno inmediato de los iones. Entre más grande es la carga de un ion, más intensas son las atracciones ion-dipolo que mantienen juntos al ion y al agua y, por consiguiente, restringen los movimientos. De este modo, aun cuando el proceso de disolución en general está acompañado por un aumento neto de entropía, la disolución de sales con iones altamente cargados puede dar como resultado una *disminución* neta de entropía.



▲ **Figura 19.9 Estructura del hielo.** Las atracciones intermoleculares en la red tridimensional restringen a las moléculas sólo al movimiento vibratorio.



► **Figura 19.10 Disolución de un sólido iónico en agua.** Los iones se dispersan más y aumenta la aleatoriedad de sus movimientos, pero las moléculas de agua que hidratan a los iones se vuelven menos aleatorias.



▲ Figura 19.11 Cambio de entropía para una reacción. Una disminución en el número de moléculas gaseosas da lugar a una disminución en la entropía del sistema. Cuando el NO(g) y el $\text{O}_2\text{(g)}$ reaccionan para formar $\text{NO}_2\text{(g)}$ (derecha), el número de moléculas gaseosas disminuye. Los átomos tienen menos grados de libertad debido a que se forman nuevos enlaces N—O y la entropía disminuye.

Las mismas ideas aplican a los sistemas que involucran reacciones químicas. Considere la reacción entre el óxido nítrico gaseoso y el oxígeno gaseoso para formar dióxido de nitrógeno gaseoso:



En este caso la reacción da como resultado una disminución en el número de moléculas; tres moléculas de reactivos gaseosos forman dos moléculas de productos gaseosos (Figura 19.11 ◀). La formación de nuevos enlaces N—O reduce los movimientos de los átomos del sistema. La formación de nuevos enlaces disminuye el *número de grados de libertad*, o formas de movimiento, disponibles para los átomos. Es decir, los átomos tienen menos libertad de movimiento de forma aleatoria, debido a la formación de nuevos enlaces. La disminución del número de moléculas y la disminución resultante en el movimiento origina menos microestados disponibles y por lo tanto una disminución en la entropía del sistema.

En resumen, por lo general esperamos que la entropía del sistema aumente en el caso de los procesos en los que

1. Se formen gases a partir de sólidos o líquidos.
2. Se formen líquidos o disoluciones a partir de sólidos.
3. El número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química.

■ EJERCICIO RESUELTO 19.3 Predicción del signo de ΔS

Prediga si ΔS es positivo o negativo en cada uno de los siguientes procesos, suponiendo que cada uno ocurre a temperatura constante:

- (a) $\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$
- (b) $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{AgCl(s)}$
- (c) $4 \text{Fe(s)} + 3 \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$
- (d) $\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{NO(g)}$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos cuatro ecuaciones y se nos pide predecir el signo de ΔS para cada reacción química.

Estrategia: El signo de ΔS será positivo si hay un aumento de temperatura, un aumento en el volumen en el que se mueven las moléculas o un aumento en el número de partículas gaseosas en la reacción. La pregunta indica que la temperatura es constante. Entonces, debemos evaluar cada ecuación con los otros dos factores en mente.

Resolución:

- (a) La evaporación de un líquido es acompañada por un gran aumento de volumen. Un mol de agua (18 g) ocupa cerca de 18 mL en forma líquida y si pudiera existir como gas a TPE, ocuparía 22.4 L. Como las moléculas se distribuyen a través de un volumen mucho más grande en el estado gaseoso que en el estado líquido, un aumento en la libertad de movimiento acompaña a la evaporación. Por lo tanto, ΔS es positivo.
- (b) En este proceso, los iones, los cuales están libres para moverse a través del volumen de la disolución, forman un sólido en el que son confinados a un volumen más pequeño y limitados a posiciones mucho más restringidas. Entonces, ΔS es negativo.
- (c) Las partículas de un sólido están confinadas en posiciones específicas y tienen menos formas de moverse (menos microestados) que las moléculas de un gas. Como el O_2 gaseoso se convierte en parte del producto sólido Fe_2O_3 , ΔS es negativo.
- (d) El número de moles de los gases es el mismo en ambos lados de la ecuación, y entonces el cambio de entropía será pequeño. El signo de ΔS es imposible de predecir de acuerdo con nuestras explicaciones hasta el momento, pero podemos predecir que ΔS será cercano a cero.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique si cada uno de los siguientes procesos produce un aumento o una disminución de la entropía del sistema:

- (a) $\text{CO}_2\text{(s)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$
- (b) $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)}$
- (c) $\text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl(s)}$
- (d) $2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{SO}_3\text{(g)}$

Respuestas: (a) aumento, (b) disminución, (c) disminución, (d) disminución.

■ EJERCICIO RESUELTO 19.4 Predicción de la muestra de materia que tiene entropía más elevada

De cada par, elija la muestra de materia que tiene la entropía más elevada y explique su elección: (a) 1 mol de $\text{NaCl}(s)$ o 1 mol de $\text{HCl}(g)$ a 25°C , (b) 2 moles de $\text{HCl}(g)$ o 1 mol de $\text{HCl}(g)$ a 25°C , (c) 1 mol de $\text{HCl}(g)$ o 1 mol de $\text{Ar}(g)$ a 298 K .

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos seleccionar el sistema con entropía más elevada en cada uno de los pares.

Estrategia: Para hacerlo, analizamos el estado del sistema y la complejidad de las moléculas que contiene.

Resolución: (a) El HCl gaseoso tiene la entropía más elevada debido a que los gases tienen más movimientos disponibles que los sólidos. (b) La muestra que contiene 2 moles de HCl tiene el doble del número de moléculas que la muestra que contiene 1 mol. Por lo tanto, la muestra de 2 moles tiene el doble de microestados y el doble de entropía cuando se encuentran a la misma presión. (c) La muestra de HCl tiene la entropía más elevada debido a que la molécula de HCl es capaz de almacenar energía en más formas que el Ar . Las moléculas de HCl pueden rotar y vibrar; los átomos de Ar no pueden.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Elija la sustancia con la entropía más elevada en cada caso: (a) 1 mol de $\text{H}_2(g)$ a TPE o 1 mol de $\text{H}_2(g)$ a 100°C y 0.5 atm , (b) 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(s)$ a 0°C o 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(l)$ a 25°C , (c) 1 mol de $\text{H}_2(g)$ a TPE o 1 mol de $\text{SO}_2(g)$ a TPE, (d) 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ a TPE o 2 moles de $\text{NO}_2(g)$ a TPE.

Respuestas: (a) 1 mol de $\text{H}_2(g)$ a 100°C y 0.5 atm ; (b) 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(l)$ a 25°C ; (c) 1 mol de $\text{SO}_2(g)$ a TPE, (d) 2 moles de $\text{NO}_2(g)$ a TPE.

La química y la vida

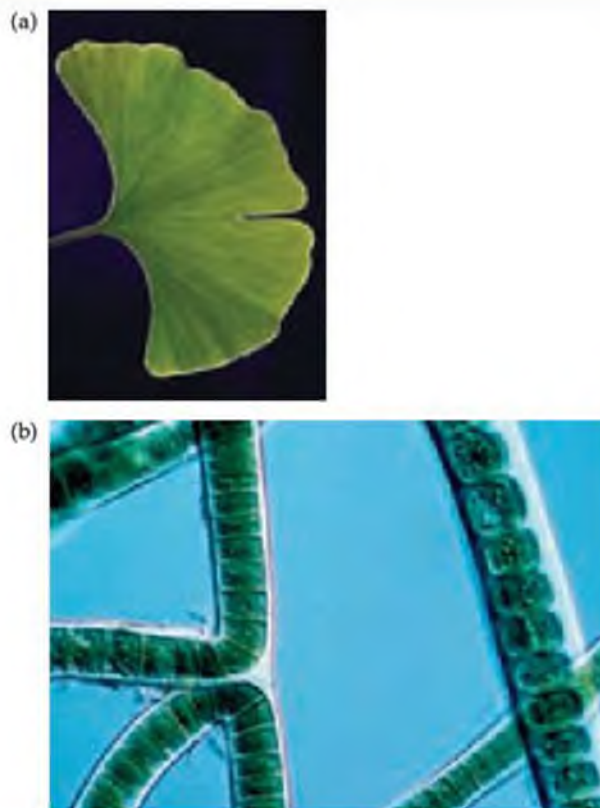
LA ENTROPÍA Y LA VIDA

La hoja de ginkgo que aparece en la figura 19.12(a) ► revela patrones hermosos de forma y color. Tanto los sistemas vegetales como los sistemas animales, incluyendo los de los humanos, son estructuras increíblemente complejas en las que una gran variedad de sustancias se juntan en formas organizadas para formar células, tejidos y sistemas de órganos. Estos componentes deben funcionar en sincronía para que el organismo como un todo sea viable. Si tan sólo uno de los sistemas clave se aleja de su estado óptimo, el organismo como un todo puede morir.

Para crear un sistema vivo a partir de las moléculas que lo componen (como una hoja de ginkgo a partir de moléculas de azúcar, moléculas de celulosa y las otras sustancias presentes en la hoja) se requiere una reducción muy grande de entropía. Entonces, parecería que los sistemas vivos podrían no cumplir la segunda ley de la termodinámica. Parecen que de manera espontánea se vuelven más, no menos, organizados conforme se desarrollan. Sin embargo, para tener una visión completa, debemos tomar en cuenta al entorno.

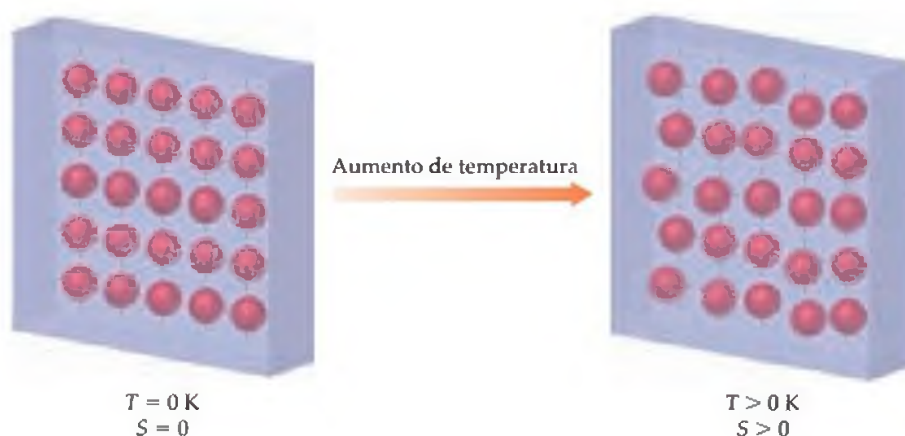
Sabemos que un sistema puede moverse hacia una menor entropía si realizamos un trabajo sobre éste (es decir, si suministramos energía al sistema de forma muy específica). Cuando realizamos trabajo sobre un gas, por ejemplo, comprimiéndolo isotérmicamente, la entropía del gas disminuye. La energía para realizar el trabajo es proporcionada por el entorno y en el proceso el cambio neto de entropía del universo es positivo.

Lo sorprendente de los sistemas vivos es que están organizados para absorber la energía de su entorno de forma espontánea. Algunos organismos unicelulares, llamados *autótrofos*, capturan la energía de la luz del Sol y la almacenan en moléculas como azúcares y grasas [Figura 19.12(b)]. Otros, llamados *heterótrofos*, absorben las moléculas de los alimentos de su entorno y después rompen los enlaces de estas moléculas para obtener la energía que necesitan. Sin embargo, cualquiera que sea su modo de existencia, los sistemas vivos obtienen su orden a expensas del entorno. Cada célula existe a expensas de un aumento en la entropía del universo.



▲ **Figura 19.12 Entropía y vida.** (a) Esta hoja de ginkgo representa un sistema vivo muy organizado. (b) Las cianobacterias absorben energía luminosa y la utiliza para sintetizar las sustancias necesarias para crecer.

► **Figura 19.13** Un sólido cristalino perfectamente ordenado a 0 K y por arriba de 0 K. En el cero absoluto (izquierda), todas las unidades de la red se encuentran en sus sitios de red, desprovistas de movimiento térmico. Conforme la temperatura se eleva por arriba de los 0 K (derecha), los átomos o moléculas ganan energía y su movimiento vibratorio aumenta.



La tercera ley de la termodinámica

Si disminuimos la energía térmica de un sistema mediante una disminución de temperatura, la energía almacenada en las formas de movimiento de traslación, vibración y rotación disminuye. Entre menos energía haya almacenada, la entropía del sistema desciende. Si seguimos bajando la temperatura, ¿alcanzamos un estado en el que estos movimientos cesan prácticamente, un punto descrito por un solo microestado? De esta cuestión se ocupa la **tercera ley de la termodinámica**, la cual establece que *la entropía de una sustancia cristalina pura en el cero absoluto es cero: $S(0 \text{ K}) = 0$* .

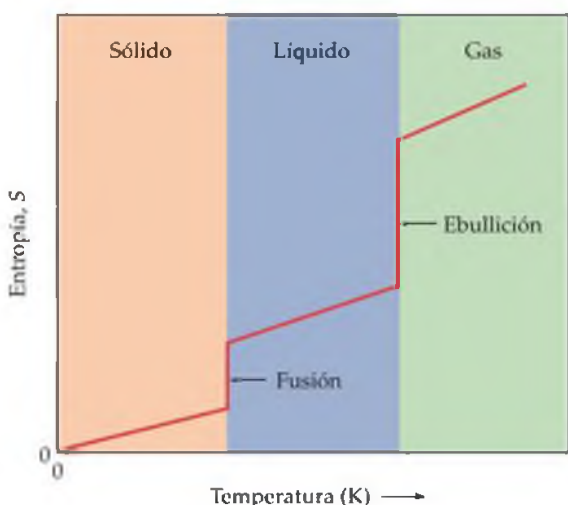
La figura 19.13 ▲ muestra en forma esquemática un sólido cristalino puro. En el cero absoluto, todas las unidades de la red no tienen movimiento térmico. Por lo tanto, hay un solo microestado. Como resultado, $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$. Conforme aumenta la temperatura a partir del cero absoluto, los átomos o moléculas del cristal ganan energía en forma de movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones en la red. Entonces, los grados de libertad del cristal aumentan. La entropía de la red entonces aumenta con la temperatura, debido a que el movimiento vibratorio ocasiona que los átomos o moléculas tengan un mayor número de microestados disponibles.

¿Qué le ocurre a la entropía de una sustancia si seguimos calentándola? La figura 19.14 ◀ es una gráfica de cómo varía la entropía de una sustancia típica con la temperatura. Vemos que la entropía del sólido continúa aumentando de manera uniforme cuando la temperatura aumenta hacia el punto de fusión del sólido.

Cuando el sólido se funde, los enlaces que unen a los átomos o moléculas se rompen y las partículas quedan libres para moverse alrededor de todo el volumen de la sustancia. Los grados de libertad adicionales de las moléculas individuales permiten una mayor dispersión de la energía de la sustancia y, por consiguiente, aumenta su entropía. Por lo tanto vemos un aumento pronunciado de entropía en el punto de fusión. Una vez que todo el sólido se ha fundido para formar un líquido, la temperatura aumenta de nuevo y con ella la entropía.

En el punto de ebullición del líquido, ocurre otro aumento abrupto en la entropía. Podemos entender este incremento como resultado del aumento de volumen en el que se encuentran las moléculas. Cuando el gas se calienta más, la entropía aumenta de manera uniforme a medida que se almacena más energía en el movimiento de traslación de las moléculas de gas. A mayores temperaturas, la distribución de las velocidades moleculares se dispersa hacia los valores más elevados. ∞ (Figura 10.18) La mayoría de las moléculas tienen velocidades que difieren mucho del valor más probable. La expansión del intervalo de velocidades de las moléculas de gas da lugar a un aumento de entropía.

Las conclusiones generales a las que llegamos analizando la figura 19.14 son consistentes con lo que vimos antes. La entropía en general aumenta cuando aumenta la temperatura, ya que la energía de movimiento incrementada puede dispersarse de más formas. Además, las entropías de las fases de una sustancia dada siguen el orden $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$. Este ordenamiento coincide bien con nuestra imagen sobre el número de microestados disponibles para los sólidos, líquidos y gases.



▲ **Figura 19.14** La entropía como una función de la temperatura. La entropía aumenta conforme se incrementa la temperatura de un sólido cristalino a partir del cero absoluto. Los saltos verticales de la entropía corresponden a los cambios de fase.

PIÉNSELO UN POCO

Si se le dice que la entropía de cierto sistema es cero, ¿qué sabe sobre el sistema?

19.4 CAMBIOS DE ENTROPÍA EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

En la sección 5.5 explicamos cómo se utilizaba la calorimetría para medir el ΔH de las reacciones químicas. No existe un método sencillo comparable para medir el ΔS de una reacción. Sin embargo, a partir de mediciones experimentales sobre la variación de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura podemos determinar el valor absoluto de la entropía, S , para muchas sustancias a cualquier temperatura (la teoría y los métodos utilizados para estas mediciones y cálculos están fuera del alcance de este libro). Las entropías absolutas se basan en el punto de referencia de entropía cero para sólidos cristalinos perfectos a 0 K (la tercera ley). Las entropías en general se tabulan como cantidades molares, en unidades de joules por mol-kelvin (J/mol-K).

Los valores de entropía molar de las sustancias en sus estados estándar se conocen como **entropías molares estándar** y se designan como S° . El estado estándar de cualquier sustancia se define como la sustancia pura a 1 atm de presión.* La tabla 19.2 ► presenta los valores de S° para varias sustancias a 298 K; el apéndice C presenta una lista más extensa.

Podemos hacer varias observaciones con respecto a los valores S° de la tabla 19.2:

1. A diferencia de las entalpías de formación, las entropías molares estándar de los elementos a la temperatura de referencia de 298 K *no* son cero.
2. Las entropías molares estándar de los gases son mayores que las de los líquidos y sólidos, lo que es consistente con nuestra interpretación sobre las observaciones experimentales, como muestra la figura 19.14.
3. Las entropías molares estándar por lo general aumentan cuando aumenta la masa molar. [Compare Li(s), Na(s) y K(s)].
4. Las entropías molares estándar por lo general aumentan cuando aumenta el número de átomos en la fórmula de una sustancia.

El punto 4 se relaciona con el movimiento molecular (Sección 19.3). En general, el número de grados de libertad de una molécula aumenta cuando aumenta el número de átomos, y por lo tanto el número de microestados disponibles también aumenta. La figura 19.15 ▼ compara las entropías molares estándar de tres hidrocarburos. Observe cómo aumenta la entropía cuando aumenta el número de átomos en la molécula.

El cambio de entropía de una reacción química es igual a la suma de las entropías de los productos menos la suma de las entropías de los reactivos:

$$\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{productos}) - \sum mS^\circ(\text{reactivos}) \quad [19.8]$$

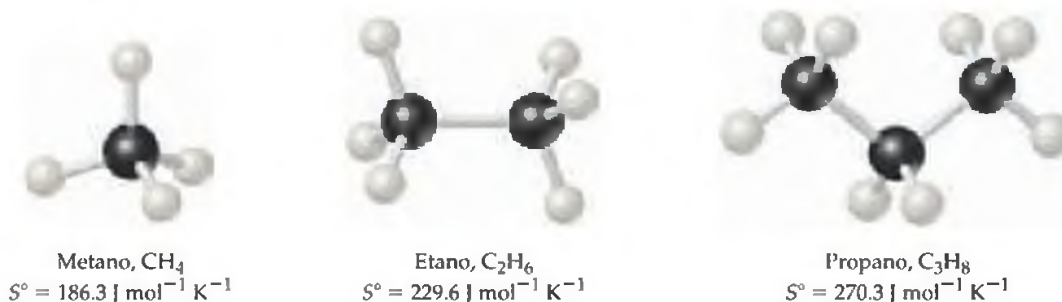
Como en la ecuación 5.31, los coeficientes n y m son los coeficientes de la ecuación química, como ilustra el Ejemplo resuelto 19.5.

TABLA 19.2 ■ Entropías molares estándar de sustancias seleccionadas a 298 K

Sustancia	S° , J/mol-K
Gases	
H ₂ (g)	130.6
N ₂ (g)	191.5
O ₂ (g)	205.0
H ₂ O(g)	188.8
NH ₃ (g)	192.5
CH ₃ OH(g)	237.6
C ₆ H ₆ (g)	269.2
Líquidos	
H ₂ O(l)	69.9
CH ₃ OH(l)	126.8
C ₆ H ₆ (l)	172.8
Sólidos	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.4
K(s)	64.7
Fe(s)	27.23
FeCl ₃ (s)	142.3
NaCl(s)	72.3

▼ Figura 19.15 Entropías molares.

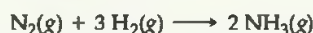
En general, entre más compleja es una molécula (es decir, tiene el mayor número de átomos), mayor es la entropía molar de la sustancia, como ilustra esta figura mediante las entropías molares de tres hidrocarburos sencillos.



*La presión estándar utilizada en termodinámica ya no es 1 atm, sino que se basa en la unidad SI para la presión, el pascal (Pa). La presión estándar es 10^5 Pa , una cantidad conocida como un bar: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$. Como 1 bar difiere de 1 atm en solo 1.3%, continuaremos refiriéndonos a la presión estándar como 1 atm.

EJERCICIO RESUELTO 19.5 | Cálculo de ΔS a partir de entropías tabuladas

Calcule el ΔS° para la síntesis de amoníaco a partir de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ a 298 K:

**SOLUCIÓN**

Análisis: Se nos pide calcular el cambio de entropía para la síntesis de $NH_3(g)$ a partir de los elementos que lo constituyen.

Estrategia: Podemos realizar este cálculo utilizando la ecuación 19.8 y los valores de entropía molar estándar de los reactivos y productos, los cuales aparecen en la tabla 19.2 y en el apéndice C.

Resolución: Utilizando la ecuación 19.8, tenemos

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(NH_3) - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$$

Sustituyendo los valores de S° apropiados de la tabla 19.2, obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= (2 \text{ mol})(192.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) - [(1 \text{ mol})(191.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) + (3 \text{ mol})(130.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K})] \\ &= -198.3 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Comprobación: El valor de ΔS° es negativo, lo que concuerda con nuestra predicción cualitativa basada en la disminución del número de moléculas de gas durante la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando las entropías estándar del apéndice C, calcule el cambio de entropía estándar, ΔS° , para la siguiente reacción a 298 K:



Respuesta: 180.39 J/K.

Cambios de entropía en el entorno

Utilizamos los valores tabulados de entropía absoluta para calcular el cambio de entropía estándar de un sistema, de la misma manera como se realiza para una reacción química, como acabamos de describir. Pero, ¿qué sucede con el cambio de entropía en el entorno? En la sección 19.2 encontramos esta situación, pero es bueno volver a revisarla ahora que estamos analizando las reacciones químicas.

Debemos reconocer que el entorno sirve esencialmente como una gran fuente de calor a temperatura constante (o pozo de calor, si el calor fluye del sistema hacia el entorno). El cambio de entropía del entorno dependerá de cuánto calor absorbe o libera el sistema. En el caso de un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno está dado por

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-q_{\text{sis}}}{T}$$

Para una reacción que ocurre a presión constante, q_{sis} es simplemente el cambio de entalpía de la reacción, ΔH . Por lo tanto, podemos escribir

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \quad [19.9]$$

Para la reacción del Ejercicio resuelto 19.5, la formación de amoníaco a partir de $H_2(g)$ y $N_2(g)$ a 298 K, q_{sis} es el cambio de entalpía de la reacción bajo condiciones estándar, ΔH° . (Sección 5.7) Utilizando los procedimientos descritos en la sección 5.7, tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= 2\Delta H_f^\circ[NH_3(g)] - 3\Delta H_f^\circ[H_2(g)] - \Delta H_f^\circ[N_2(g)] \\ &= 2(-46.19 \text{ kJ}) - 3(0 \text{ kJ}) - (0 \text{ kJ}) = -92.38 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Entonces, a 298 K la formación de amoníaco a partir de $H_2(g)$ y $N_2(g)$ es exotérmica. La absorción del calor liberado por el sistema da como resultado un aumento en la entropía del entorno:

$$\Delta S_{\text{entorno}}^\circ = \frac{92.38 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = 0.310 \text{ kJ/K} = 310 \text{ J/K}$$

Observe que la magnitud de la entropía ganada por el entorno es mayor que la perdida por el sistema (como calculamos en el Ejercicio resuelto 19.5):

$$\Delta S_{\text{univ}}^{\circ} = \Delta S_{\text{sis}}^{\circ} + \Delta S_{\text{entorno}}^{\circ} = -198.3 \text{ J/K} + 310 \text{ J/K} = 112 \text{ J/K}$$

Como $\Delta S_{\text{univ}}^{\circ}$ es positivo para cualquier reacción espontánea, este cálculo indica que cuando el $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{N}_2(\text{g})$ están juntos a 298 K en sus estados estándar (cada uno a 1 atm de presión), el sistema de reacción se moverá espontáneamente hacia la formación de $\text{NH}_3(\text{g})$. Recuerde que mientras los cálculos termodinámicos indiquen que la formación del amoníaco es espontánea, nada nos indican sobre la velocidad a la que se forma el amoníaco. Para establecer el equilibrio de este sistema dentro de un periodo razonable se necesita un catalizador, como vimos en la sección 15.7.

PIÉNSELO UN POCO

Si un proceso es exotérmico, ¿la entropía del entorno (1) siempre aumenta, (2) siempre disminuye o (3) algunas veces aumenta y otras disminuye, según el proceso?

19.5 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Hemos visto ejemplos de procesos endotérmicos que son espontáneos, como la disolución de nitrato de amonio en agua. ∞ (Sección 13.1) En nuestra explicación sobre el proceso de disolución aprendimos que un proceso endotérmico espontáneo debe ser acompañado por un aumento en la entropía del sistema. Sin embargo, también encontramos procesos que son espontáneos y aún avanzan con una *disminución* de la entropía del sistema, como la formación altamente exotérmica del cloruro de sodio a partir de los elementos que lo componen. ∞ (Sección 8.2) Los procesos espontáneos que resultan en una disminución de la entropía del sistema siempre son exotérmicos. Por lo tanto, la espontaneidad de una reacción parece involucrar dos conceptos termodinámicos, la entalpía y la entropía.

Debe existir alguna forma de utilizar ΔH y ΔS para predecir si una reacción dada que ocurre a temperatura y presión constantes será espontánea. La forma de hacerlo la desarrolló por primera vez el matemático estadounidense J. Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs (Figura 19.16 ►) propuso una nueva función de estado, ahora conocida como **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**). La energía libre de Gibbs, G , de un estado se define como

$$G = H - TS \quad [19.10]$$

donde T es la temperatura absoluta. Para un proceso que ocurre a temperatura constante, el cambio en la energía libre del sistema, ΔG , está dado por la expresión

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [19.11]$$

Bajo condiciones estándar, esta ecuación se vuelve

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad [19.12]$$

Para ver cómo se relaciona la función de estado G con la espontaneidad de reacción, recuerde que para una reacción que ocurre a temperatura y presión constantes

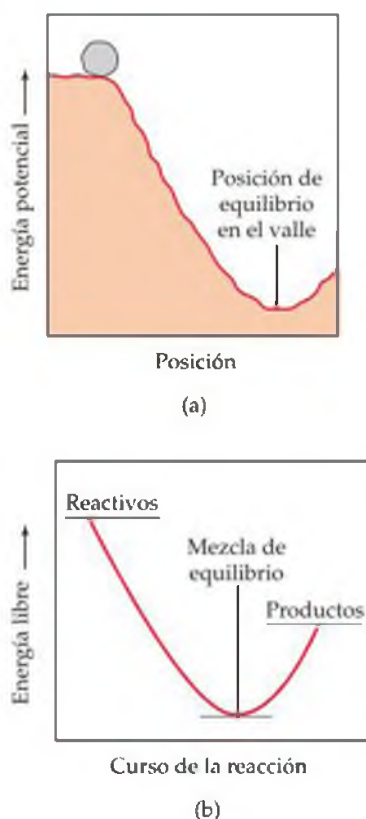
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{sis}} + \left(\frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \right)$$

Si multiplicamos ambos lados por $(-T)$, obtenemos

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} \quad [19.13]$$



▲ **Figura 19.16 Josiah Willard Gibbs (1839-1903).** Gibbs fue la primera persona en obtener un doctorado en ciencias por parte de una universidad estadounidense (Yale, 1863). Desde 1871 hasta su muerte, impartió la cátedra de físico-matemáticas en Yale. Desarrolló gran parte de los fundamentos teóricos que dieron lugar al desarrollo de la termodinámica química.



▲ **Figura 19.17** Energía potencial y energía libre. Analogía entre el cambio de energía potencial gravitacional de una roca grande que desciende rodando por una colina (a) y el cambio de energía libre de una reacción espontánea (b). La posición de equilibrio de (a) está dada por la energía potencial gravitacional mínima disponible para el sistema. La posición de equilibrio en (b) está dada por la energía libre mínima disponible para el sistema.

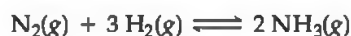
Si comparamos la ecuación 19.13 con la ecuación 19.11, vemos que el cambio de energía libre de un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, ΔG , es igual a $-T\Delta S_{\text{univ}}$. Sabemos que en el caso de los procesos espontáneos, ΔS_{univ} siempre es positivo, y por lo tanto $-T\Delta S_{\text{univ}}$ será negativo. Entonces, el signo de ΔG nos proporciona información extremadamente valiosa sobre la espontaneidad de los procesos que ocurren a temperatura y presión constantes. Si tanto T como P son constantes, la relación entre el signo de ΔG y la espontaneidad de una reacción es la siguiente:

1. Si ΔG es negativo, la reacción es espontánea en el sentido directo.
2. Si ΔG es cero, la reacción está en equilibrio.
3. Si ΔG es positivo, la reacción en el sentido directo no es espontánea; es necesario que el entorno realice un trabajo para que ésta ocurra. Sin embargo, la reacción inversa será espontánea.

Es más conveniente utilizar ΔG como un criterio de espontaneidad que utilizar ΔS_{univ} , ya que ΔG se relaciona solamente con el sistema y evita la complicación de tener que analizar el entorno.

Con frecuencia se plantea una analogía entre el cambio de energía libre durante una reacción espontánea y el cambio de energía potencial cuando una gran roca rueda hacia abajo por una colina. La energía potencial en un campo gravitacional “dirige” la roca hasta que llega a un estado de energía potencial mínima en el valle [Figura 19.17(a)]. De forma similar, la energía libre de un sistema químico disminuye hasta que alcanza un valor mínimo [Figura 19.17(b)]. Cuando se alcanza este mínimo, existe un estado de equilibrio. *En cualquier proceso espontáneo a temperatura y presión constantes, la energía libre siempre disminuye.*

Como una ilustración específica de estos conceptos, retomemos el proceso Haber para la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, el cual explicamos muy bien en el capítulo 15:

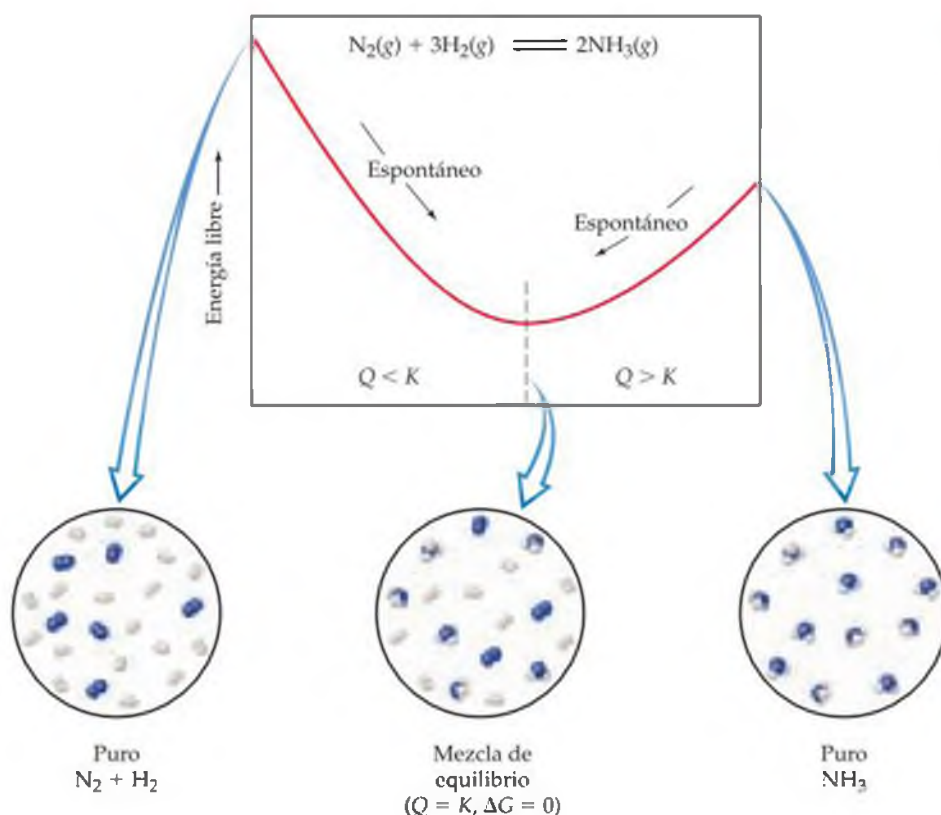


Imagine que tenemos un recipiente de reacción que nos permite mantener la temperatura y la presión constantes, y que tenemos un catalizador que permite que la reacción avance a una velocidad razonable. ¿Qué ocurrirá si colocamos en el recipiente un cierto número de moles de N_2 y tres veces ese número de moles de H_2 ? Como vimos en la figura 15.3(a), el N_2 y el H_2 reaccionan de manera espontánea para formar NH_3 hasta que se alcanza el equilibrio. De forma similar, la figura 15.3(b) demuestra que si introducimos al recipiente NH_3 puro, se descompondrá espontáneamente para formar N_2 y H_2 hasta alcanzar el equilibrio. En cada caso la energía libre del sistema disminuye hacia el equilibrio, lo cual representa un mínimo en la energía libre. La figura 19.18 ► ilustra estos casos.

PIÉNSELO UN POCO

Mencione un criterio de espontaneidad primero en términos de entropía y después en términos de energía libre.

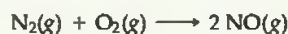
Éste es un buen momento para recordar el significado del cociente de reacción, Q , de un sistema que no está en equilibrio. ∞ (Sección 15.6) Recuerde que cuando $Q < K$, hay un exceso de reactivos con respecto a los productos. La reacción avanzará de manera espontánea en el sentido directo para alcanzar el equilibrio. Cuando $Q > K$, la reacción avanzará de manera espontánea en el sentido inverso. En el equilibrio, $Q = K$. En la figura 19.18 ilustramos estos puntos. En la sección 19.7 veremos cómo utilizar el valor de Q para calcular el valor de ΔG en el caso de los sistemas que no están en equilibrio.



◀ Figura 19.18 Energía libre y equilibrio. En la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, si la mezcla de reacción tiene demasiado N_2 y H_2 con respecto al NH_3 (izquierda), el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda ($Q < K$) y el NH_3 se forma espontáneamente. Si hay demasiado NH_3 en la mezcla (derecha), el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha ($Q > K$) y el NH_3 se descompone espontáneamente en N_2 y H_2 . Ambos procesos espontáneos “van hacia abajo” en energía libre. En el equilibrio (centro), $Q = K$ y la energía libre se encuentra en el mínimo ($\Delta G = 0$).

■ EJERCICIO RESUELTO 19.6 Cálculo del cambio de energía libre a partir del ΔH° , T y ΔS°

Calcule el cambio de energía libre estándar para la formación de $\text{NO}(\text{g})$ a partir de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ a 298 K:



dado que $\Delta H^\circ = 180.7 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 24.7 \text{ J/K}$. ¿La reacción es espontánea bajo estas condiciones?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular ΔG° para la reacción indicada (dados ΔH° , ΔS° y T) y predecir si la reacción es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K.

Estrategia: Para calcular ΔG° , utilizamos la ecuación 19.12, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Para determinar si la reacción es espontánea en condiciones estándar, vemos el signo de ΔG° .

Resolución:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 180.7 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(24.7 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}\right) \\ &= 180.7 \text{ kJ} - 7.4 \text{ kJ} \\ &= 173.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Como ΔG° es positivo, la reacción no es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K.

Comentario: Observe que tuvimos que convertir las unidades del término $T\Delta S^\circ$ a kJ para que pudiéramos agregarlo al término ΔH° , cuyas unidades son kJ.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una reacción en particular tiene un $\Delta H^\circ = 24.6 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 132 \text{ J/K}$ a 298 K. Calcule ΔG° . ¿La reacción es espontánea bajo estas condiciones?

Respuesta: $\Delta G^\circ = -14.7 \text{ kJ}$; la reacción es espontánea.

TABLA 19.3 ■ Convenciones utilizadas para establecer las energías libres estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gas	1 atm de presión
Disolución	Concentración 1 M
Elementos	La energía libre estándar de formación de un elemento en su estado estándar se define como cero

Energía libre estándar de formación

La energía libre es una función de estado, como la entalpía. Podemos tabular las **energías libres estándar de formación** de las sustancias, así como podemos tabular las entalpías de formación estándar. ∞ (Sección 5.7) Es importante recordar que los valores estándar de estas funciones implican un conjunto particular de condiciones, o estados estándar. El estado estándar de las sustancias gaseosas es 1 atm de presión. En el caso de sustancias sólidas, el estado estándar es el sólido puro; en el caso de los líquidos, el líquido puro. Para las sustancias en disolución, el estado estándar es normalmente a concentración de 1 M (en un trabajo muy exacto puede ser necesario hacer ciertas correcciones, pero no debemos preocuparnos por esto). La temperatura que en general se elige para efectos de tabulación de datos es 25 °C, pero también calcularemos ΔG° a otras temperaturas. Así como para los calores estándar de formación, las energías libres de los elementos en sus estados estándar se fijan en cero. Esta elección arbitraria sobre un punto de referencia no tiene efecto sobre la cantidad que nos interesa, es decir, la *diferencia* en la energía libre entre los reactivos y los productos. Las reglas sobre los estados estándar aparecen resumidas en la tabla 19.3. En el apéndice C aparece un listado de las energías libres estándar de formación, designado como ΔG_f° .

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué indica el superíndice ° cuando se le asocia con una cantidad termodinámica como en el caso de ΔH° , ΔS° o ΔG° ?

Las energías libres estándar de formación son útiles para calcular el *cambio de energía libre estándar* de los procesos químicos. El procedimiento es análogo al cálculo de ΔH° (Ecuación 5.31) y ΔS° (Ecuación 19.8):

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) \quad [19.14]$$

Un panorama detallado

¿QUÉ TIENE DE “LIBRE” LA ENERGÍA LIBRE?

La **energía libre de Gibbs** es una cantidad termodinámica notable. Debido a que muchas reacciones químicas se llevan a cabo bajo condiciones de presión y temperatura casi constantes, los químicos, bioquímicos e ingenieros utilizan el signo y la magnitud de ΔG como herramientas muy útiles para el diseño e implementación de reacciones químicas y bioquímicas. En lo que resta de este capítulo y del libro veremos ejemplos de la utilidad de ΔG . Pero, ¿qué tiene de “libre” la energía libre?

Hemos visto que podemos utilizar el signo de ΔG para concluir si una reacción es espontánea, no espontánea o si está en equilibrio. La magnitud de ΔG también es importante. Una reacción en la que ΔG es grande y negativo, como en la combustión de la gasolina, es mucho más capaz de realizar trabajo sobre el entorno que una reacción en la que ΔG es pequeño y negativo, como el hielo cuando se funde a temperatura ambiente. De hecho, la termodinámica nos indica que *el cambio de energía libre de un proceso, ΔG , es igual al máximo trabajo útil que puede realizar el sistema sobre su entorno durante un proceso espontáneo que ocurre a temperatura y presión constantes*:

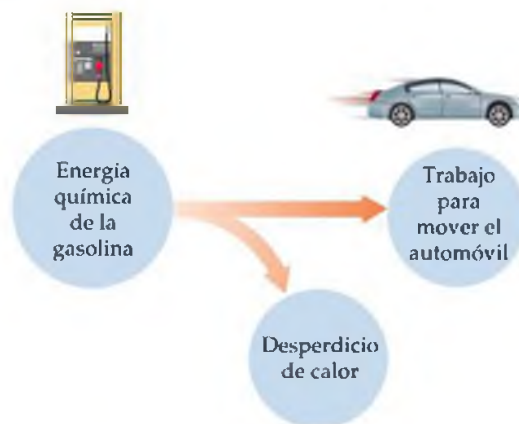
$$\Delta G = -w_{\text{máx}} \quad [19.15]$$

En otras palabras, ΔG da el límite teórico de cuánto trabajo puede realizar un proceso. Esta relación explica por qué ΔG se conoce como *energía libre*. Es la parte del cambio de energía de una reacción espontánea que es libre de realizar trabajo útil. La energía restante entra al ambiente como calor.

Por ejemplo, cuando quemamos gasolina para mover un automóvil, sólo parte de la energía de la gasolina se utiliza para conducir el automóvil, realizando trabajo útil. El resto de la energía se disipa en el entorno en forma de calor, sin realizar trabajo útil,

como muestra la figura 19.19. La eficiencia de la conversión de energía está dada por la relación del trabajo realizado comparado con la energía total utilizada.

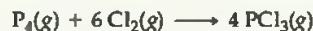
En el caso de los procesos que no son espontáneos ($\Delta G > 0$), el cambio de energía libre es una medida de la cantidad *mínima* de trabajo que debe realizarse para hacer que el proceso ocurra. En casos reales siempre debemos hacer más que ésta cantidad mínima teórica, debido a las ineficiencias en la forma en que ocurre el cambio.



▲ **Figura 19.19 Conversión de energía.** Todas las conversiones de energía están acompañadas por la producción de calor, el cual entra al entorno sin realizar trabajo útil.

■ EJERCICIO RESUELTO 19.7 | Cálculo del cambio de energía libre estándar a partir de energías libres de formación

(a) Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 298 K:



(b) ¿Cuál es el ΔG° de la reacción inversa?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el cambio de energía libre para la reacción indicada y después determinar el cambio de la energía libre de la inversa.

Estrategia: Para realizar nuestra tarea, buscamos los valores de la energía libre que corresponden a los productos y reactivos y utilizamos la ecuación 19.14: multiplicamos las cantidades molares por los coeficientes de la ecuación balanceada y restamos el total para los reactivos del total correspondiente a los productos.

Resolución:

(a) El $\text{Cl}_2(\text{g})$ se encuentra en su estado estándar, por lo que ΔG_f° es cero para este reactivo. Sin embargo, el $\text{P}_4(\text{g})$ no se encuentra en su estado estándar, por lo que ΔG_f° no es cero para este reactivo. A partir de la ecuación balanceada y del apéndice C, tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^\circ &= 4 \Delta G_f^\circ[\text{PCl}_3(\text{g})] - \Delta G_f^\circ[\text{P}_4(\text{g})] - 6 \Delta G_f^\circ[\text{Cl}_2(\text{g})] \\ &= (4 \text{ mol})(-269.6 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(24.4 \text{ kJ/mol}) - 0 \\ &= -1102.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

El hecho de que ΔG° sea negativo nos indica que una mezcla de $\text{P}_4(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{PCl}_3(\text{g})$ a 25 °C, cada uno presente a una presión parcial de 1 atm, reaccionaría espontáneamente en el sentido directo para formar más PCl_3 . Sin embargo, recuerde que el valor de ΔG° no nos indica nada sobre la velocidad a la que ocurre la reacción.

(b) Recuerde que $\Delta G = G(\text{productos}) - G(\text{reactivos})$. Si invertimos la reacción, invertimos las funciones de los reactivos y los productos. Así, al invertir la reacción el signo de ΔG cambia, exactamente como cambia al invertir la reacción el signo de ΔH . ∞ (Sección 5.4) Por lo tanto, utilizando el resultado del inciso (a):



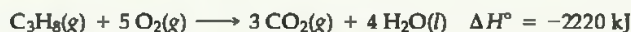
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del apéndice C, calcule ΔG° a 298 K para la combustión de metano: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Respuesta: -800.7 kJ .

■ EJERCICIO RESUELTO 19.8 | Estimación y cálculo de ΔG°

En la sección 5.7 utilizamos la ley de Hess para calcular ΔH° para la combustión del gas propano a 298 K:



(a) Sin utilizar datos del apéndice C, prediga si el ΔG° de esta reacción es más o menos negativo que ΔH° . (b) Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar para la reacción a 298 K. ¿Su predicción en el inciso (a) fue correcta?

SOLUCIÓN

Análisis: En el inciso (a) debemos predecir el valor de ΔG° con respecto al de ΔH° , de acuerdo con la ecuación balanceada de la reacción. En el inciso (b) debemos calcular el valor de ΔG° y compararlo con nuestra predicción cualitativa.

Estrategia: El cambio de energía libre incorpora tanto el cambio de entalpía como el cambio de entropía en la reacción (Ecuación 19.11), por lo que bajo condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para determinar si ΔG° es más o menos negativo que ΔH° , debemos determinar el signo del término $T\Delta S^\circ$. T es la temperatura absoluta, 298 K, por lo que es un número positivo. Podemos predecir el signo de ΔS° observando la reacción.

Resolución:

(a) Vemos que los reactivos consisten en seis moléculas de gas y los productos consisten en tres moléculas de gas y cuatro moléculas de líquido. Por lo tanto, el número de moléculas de gas ha disminuido significativamente durante la reacción. Utilizando las reglas generales que explicamos en la sección 19.3 esperaríamos una disminución en el número de moléculas de gas para originar una disminución en la entropía del sistema; los productos tienen menos microestados disponibles que los reactivos. Por lo tanto esperamos que ΔS° y, por lo tanto, $T\Delta S^\circ$ sean números negativos. Como estamos restando $T\Delta S^\circ$, el cual es un número negativo, podríamos predecir que ΔG° es *menos negativo* que ΔH° .

(b) Utilizando la ecuación 19.14 y los valores del apéndice C, calculamos el valor de ΔG°

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 3\Delta G_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta G_f^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] - 5\Delta G_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] \\ &= 3 \text{ mol}(-394.4 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol}(-237.13 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad 1 \text{ mol}(-23.47 \text{ kJ/mol}) - 5 \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) = -2108 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Observe que hemos tenido cuidado de utilizar el valor de ΔG_f° para el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, como en el cálculo de los valores de ΔH , las fases de los reactivos y productos son importantes. Como predijimos, el ΔG° es menos negativo que el ΔH° debido a la disminución de la entropía durante la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la combustión del propano para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 298 K: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{ CO}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$. ¿Esperaría que el ΔG° fuera más o menos negativo que el ΔH° ?

Respuesta: Más negativo.

19.6 ENERGÍA LIBRE Y TEMPERATURA

Hemos visto que las tabulaciones de ΔG_f° , como las del apéndice C, permiten calcular el ΔG° para las reacciones a la temperatura estándar de 25 °C. Sin embargo, con frecuencia nos interesa analizar reacciones a otras temperaturas. ¿Cómo se ve afectado el cambio de energía libre por el cambio de temperatura? Veamos de nuevo la ecuación 19.11:

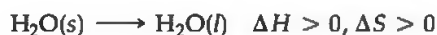
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \underbrace{\Delta H}_{\text{Término de entalpía}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\text{Término de entropía}}$$

Observe que hemos escrito la expresión de ΔG como una suma de dos contribuciones, un término de entalpía, ΔH , y un término de entropía, $-T\Delta S$. Como el valor de $-T\Delta S$ depende directamente de la temperatura absoluta T , ΔG variará con la temperatura. T es un número positivo en todas las temperaturas diferentes del cero absoluto. Sabemos que el término de entalpía, ΔH , puede ser positivo o negativo. El término de entropía, $-T\Delta S$, también puede ser positivo o negativo. Cuando ΔS es positivo, lo que significa que el estado final tiene mayor aleatoriedad (un mayor número de microestados) que el estado inicial, el término $-T\Delta S$ es negativo. Cuando ΔS es negativo, el término $-T\Delta S$ es positivo.

El signo de ΔG , el cual nos indica si un proceso es espontáneo, dependerá de los signos y magnitudes de ΔH y $-T\Delta S$. Cuando ΔH y $-T\Delta S$ son negativos, ΔG siempre será negativo y el proceso será espontáneo en todas las temperaturas. Asimismo, cuando ΔH y $-T\Delta S$ son positivos, ΔG siempre será positivo y el proceso no será espontáneo en todas las temperaturas (el proceso inverso será espontáneo en todas las temperaturas). Sin embargo, cuando ΔH y $-T\Delta S$ tienen signos opuestos, el signo de ΔG dependerá de las magnitudes de estos dos términos. En estos casos, la temperatura es una consideración importante. Por lo general, ΔH y ΔS se modifican muy poco con la temperatura. Sin embargo, el valor de T afecta directamente la

magnitud de $-T\Delta S$. Conforme aumenta la temperatura, aumenta la magnitud del término $-T\Delta S$ y se volverá relativamente más importante para determinar el signo y magnitud de ΔG .

Por ejemplo, consideremos una vez más la fusión del hielo para formar agua líquida a 1 atm de presión:



Este proceso es endotérmico, lo que significa que ΔH es positivo. También sabemos que la entropía aumenta durante este proceso, por lo que ΔS es positivo y $-T\Delta S$ es negativo. A temperaturas por debajo de los 0°C (273 K) la magnitud de ΔH es mayor que la de $-T\Delta S$. Por lo tanto, el término positivo de entalpía domina y da lugar a un valor positivo de ΔG . El valor positivo de ΔG significa que la fusión del hielo no es espontánea a $T < 0^\circ\text{C}$; en cambio, el proceso inverso, la congelación de agua líquida para formar hielo, es espontánea a estas temperaturas.

¿Qué ocurre a temperaturas mayores que 0°C ? Conforme aumenta la temperatura, también aumenta la magnitud del término de entropía $-T\Delta S$. Cuando $T > 0^\circ\text{C}$, la magnitud de $-T\Delta S$ es mayor que la magnitud de ΔH . A estas temperaturas el término negativo de entropía domina, lo cual da lugar a un valor negativo de ΔG . El valor negativo de ΔG nos indica que la fusión del hielo es espontánea a $T > 0^\circ\text{C}$. En el punto de fusión normal del agua, $T = 0^\circ\text{C}$, las dos fases están en equilibrio. Recuerde que $\Delta G = 0$ en el equilibrio; a $T = 0^\circ\text{C}$, ΔH y $-T\Delta S$, son iguales en magnitud y opuestos en signo, por lo que pueden cancelarse entre sí y dar $\Delta G = 0$.

PIÉNSELO UN POCO

El punto de ebullición normal del benceno es 80°C . A 100°C y 1 atm, ¿cuál término es mayor para la evaporación del benceno, ΔH o $T\Delta S$?

Las situaciones posibles para los signos relativos de ΔH y ΔS están dadas en la tabla 19.4 ▼, junto con ejemplos de cada una. Si aplicamos los conceptos que hemos desarrollado para predecir los cambios de entropía, con frecuencia podemos predecir cómo cambiará ΔG con la temperatura.

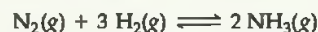
Nuestra explicación de la dependencia de ΔG respecto a la temperatura también es importante para los cambios de energía libre estándar. Como vimos anteriormente en la ecuación 19.12, podemos calcular ΔG° a partir de ΔH° y $T\Delta S^\circ$: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Podemos calcular con facilidad los valores de ΔH° y ΔS° a 298 K a partir de los datos tabulados en el apéndice C. Si asumimos que los valores de ΔH° y ΔS° no cambian con la temperatura, entonces podemos utilizar la ecuación 19.12 para estimar el valor de ΔG° a temperaturas distintas a 298 K .

TABLA 19.4 ■ Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características de la reacción	Ejemplo
–	+	–	–	Espontánea a todas las temperaturas	$2\text{ O}_3(g) \longrightarrow 3\text{ O}_2(g)$
+	–	+	+	No espontánea a todas las temperaturas	$3\text{ O}_2(g) \longrightarrow 2\text{ O}_3(g)$
–	–	+	+ o –	Espontánea a bajas T ; no espontánea a altas T	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$
+	+	–	+ o –	Espontánea a altas T ; no espontánea a bajas T	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$

EJERCICIO RESUELTO 19.9 | Cómo determinar el efecto de la temperatura en la espontaneidad

El proceso Haber para la producción de amoníaco involucra el equilibrio



Suponga que ΔH° y ΔS° para esta reacción no cambian con la temperatura. (a) Prediga el sentido en el que ΔG° de esta reacción cambia con un aumento de temperatura. (b) Calcule los valores de ΔG° para la reacción a 25 y 500 °C.

SOLUCIÓN

Análisis: En el inciso (a) se nos pide predecir el sentido en el que ΔG° para la reacción de síntesis de amoníaco cambia conforme aumenta la temperatura. En el inciso (b) debemos determinar el ΔG° de la reacción a dos temperaturas distintas.

Estrategia: En el inciso (a) podemos hacer esta predicción determinando el signo de ΔS para la reacción y después utilizar esa información para analizar la ecuación 19.12. En el inciso (b) debemos calcular ΔH° y ΔS° para la reacción mediante los datos del apéndice C. Después utilizamos la ecuación 19.12 para calcular ΔG° .

Resolución:

(a) La ecuación 19.12 nos indica que ΔG° es la suma del término de entalpía ΔH° y el término de entropía $-T\Delta S^\circ$. La dependencia de ΔG° con respecto a la temperatura proviene del término de entropía. Esperamos que el ΔS° para esta reacción sea negativo, debido a que el número de moléculas de gas es menor en los productos. Como ΔS° es negativo, el término $-T\Delta S^\circ$ es positivo y crece más con un aumento de temperatura. Como resultado, ΔG° se vuelve menos negativo (o más positivo) con un aumento de temperatura. Por lo tanto, la fuerza impulsora para la producción de NH_3 se vuelve más pequeña con un aumento de temperatura.

(b) Calculamos el valor de ΔH° en el Ejercicio resuelto 15.14 y el valor de ΔS° en el Ejercicio resuelto 19.5: $\Delta H^\circ = -92.38 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -198.3 \text{ J/K}$. Si asumimos que estos valores no cambian con la temperatura, podemos calcular ΔG° a cualquier temperatura por medio de la ecuación 19.12. A una $T = 298 \text{ K}$ tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -92.38 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-198.3 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= -92.38 \text{ kJ} + 59.1 \text{ kJ} = -33.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

A $T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$ tenemos

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -92.38 \text{ kJ} - (773 \text{ K})\left(-198.3 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right)\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= -92.38 \text{ kJ} + 153 \text{ kJ} = 61 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Observe que hemos tenido cuidado de convertir $-T\Delta S^\circ$ a unidades de kJ para que pueda agregarse a ΔH° , el cual tiene unidades de kJ.

Comentario: Un aumento de temperatura de 298 a 773 K modifica al ΔG° de -33.3 kJ a $+61 \text{ kJ}$. Por supuesto, el resultado a 773 K depende de la suposición de que ΔH° y ΔS° no cambian con la temperatura. De hecho, estos valores cambian ligeramente con la temperatura. Sin embargo, el resultado a 773 K debe ser una aproximación razonable. El aumento positivo de ΔG° con un aumento de T concuerda con nuestra predicción en el inciso (a) de este ejercicio. Nuestro resultado indica que una mezcla de $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{NH}_3(\text{g})$, cada uno a una presión parcial de 1 atm, reaccionará espontáneamente a 298 K para formar más $\text{NH}_3(\text{g})$. En contraste, a 773 K el valor positivo de ΔG° nos indica que la reacción inversa es espontánea. Por lo tanto, cuando la mezcla de los tres gases, cada uno a una presión parcial de 1 atm, se calienta a 773 K, algo del $\text{NH}_3(\text{g})$ se descompondrá espontáneamente en $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Utilizando las entalpías estándar de formación y las entropías estándar del apéndice C, calcule ΔH° y ΔS° a 298 K para la siguiente reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$.
(b) Utilizando los valores obtenidos en el inciso (a), estime ΔG° a 400 K.

Respuestas: (a) $\Delta H^\circ = -196.6 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = -189.6 \text{ J/K}$; (b) $\Delta G^\circ = -120.8 \text{ kJ}$.

19.7 ENERGÍA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En la sección 19.5 vimos una relación especial entre ΔG y el equilibrio: en un sistema en equilibrio, $\Delta G = 0$. También hemos visto cómo utilizar datos termodinámicos tabulados, como los del apéndice C, para calcular valores del cambio de energía libre estándar, ΔG° . En esta última sección del capítulo, aprenderemos dos formas

adicionales en que podemos utilizar la energía libre como una poderosa herramienta para nuestro análisis de reacciones químicas. Primero, aprenderemos cómo utilizar el valor de ΔG° para calcular el valor de ΔG bajo condiciones *no estándar*. Segundo, veremos cómo relacionar directamente el valor de ΔG° de una reacción con el valor de la constante de equilibrio de esa reacción.

En la tabla 19.3 aparece el conjunto de condiciones estándar que corresponden a los valores de ΔG° . La mayoría de las reacciones químicas ocurren bajo condiciones no estándar. En cualquier proceso químico, la relación general entre el cambio de energía libre estándar, ΔG° , y el cambio de energía libre bajo cualesquier otras condiciones, ΔG , está dada por la expresión

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad [19.16]$$

En esta ecuación R es la constante del gas ideal, $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, T es la temperatura absoluta y Q es el cociente de reacción que corresponde a la mezcla de reacción de interés. (Sección 15.6) Recuerde que la expresión de Q es idéntica a la expresión de la constante de equilibrio, excepto que los reactivos y productos no necesariamente están en equilibrio.

Bajo condiciones estándar las concentraciones de todos los reactivos y productos son iguales a 1. Por lo tanto, en condiciones estándar $Q = 1$ y, por lo tanto, $\ln Q = 0$. Entonces, vemos que la ecuación 19.16 se reduce a $\Delta G = \Delta G^\circ$ en condiciones estándar, como debe ser.

■ EJERCICIO RESUELTO 19.10 | Cómo relacionar ΔG con un cambio de fase en el equilibrio

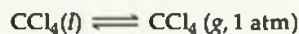
Como vimos en la sección 11.5, el *punto de ebullición normal* es la temperatura a la cual un líquido puro se encuentra en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm. (a) Escriba la ecuación química que define el punto de ebullición normal del tetracloruro de carbono líquido, $\text{CCl}_4(l)$. (b) ¿Cuál es el valor de ΔG° para el equilibrio del inciso (a)? (c) Utilice los datos termodinámicos del apéndice C y la ecuación 19.12 para estimar el punto de ebullición normal del CCl_4 .

SOLUCIÓN

Análisis: (a) Debemos escribir una ecuación química que describa el equilibrio físico entre CCl_4 líquido y gaseoso en el punto de ebullición normal, (b) Debemos determinar el valor de ΔG° para el CCl_4 en el equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal. (c) Tenemos que estimar el punto de ebullición normal del CCl_4 , basándonos en los datos termodinámicos disponibles.

Estrategia: (a) La ecuación química simplemente mostrará el cambio de estado del CCl_4 de líquido a sólido. (b) Debemos analizar la ecuación 19.16 en el equilibrio ($\Delta G = 0$). (c) Utilizamos la ecuación 19.12 para calcular T cuando $\Delta G = 0$.

Resolución: (a) El punto de ebullición normal del CCl_4 es la temperatura a la que el CCl_4 líquido puro está en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm:



(b) En el equilibrio, $\Delta G = 0$. En cualquier equilibrio del punto de ebullición normal, tanto el líquido como el vapor se encuentran en sus estados estándar (Tabla 19.2). Como consecuencia, $Q = 1$, $\ln Q = 0$ y $\Delta G = \Delta G^\circ$ para este proceso. Por lo tanto, concluimos que $\Delta G^\circ = 0$ para el equilibrio involucrado en el punto de ebullición normal de cualquier líquido. También encontraríamos que $\Delta G^\circ = 0$ en el caso de los equilibrios involucrados con el punto de fusión normal y con el punto de sublimación normal de los sólidos.

(c) Al combinar la ecuación 19.12 con el resultado del inciso (b), vemos que la igualdad en el punto de ebullición normal, T_{eb} del $\text{CCl}_4(l)$ o cualquier otro líquido puro es

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_{\text{eb}}\Delta S^\circ = 0$$

Despejando T_{eb} , obtenemos

$$T_{\text{eb}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

Estrictamente hablando, necesitaríamos los valores de ΔH° y ΔS° para el equilibrio entre el $\text{CCl}_4(l)$ y el $\text{CCl}_4(g)$ en el punto de ebullición normal para realizar este cálculo. Sin embargo, podemos *estimar* el punto de ebullición utilizando los valores de ΔH° y ΔS° para el CCl_4 a 298 K, los cuales podemos obtener del apéndice C y las ecuaciones 5.31 y 19.8:

$$\Delta H^\circ = (1 \text{ mol})(-106.7 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(-139.3 \text{ kJ/mol}) = +32.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = (1 \text{ mol})(309.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) - (1 \text{ mol})(214.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = +95.0 \text{ J/K}$$

Observe que, como esperábamos, el proceso es endotérmico ($\Delta H > 0$) y produce un gas en el cual la energía puede dispersarse más ($\Delta S > 0$). Ahora utilizamos estos valores para estimar T_{eb} para el $\text{CCl}_4(l)$:

$$T_{\text{eb}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \left(\frac{32.6 \text{ kJ}}{95.0 \text{ J/K}} \right) \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) = 343 \text{ K} = 70^\circ \text{C}$$

También observe que utilizamos el factor de conversión entre J y kJ para asegurarnos de que las unidades de ΔH° y ΔS° coincidieran.

Comprobación: El punto de ebullición normal experimental del $\text{CCl}_4(l)$ es 76.5°C . La pequeña desviación de nuestro estimado con respecto al valor experimental se debe a la suposición de que ΔH° y ΔS° no se modifican con la temperatura.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

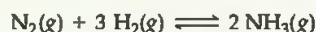
Utilice los datos del apéndice C para estimar el punto de ebullición normal, en K, para el bromo elemental, $\text{Br}_2(l)$. (El valor experimental está dado en la tabla 11.3).

Respuesta: 330 K.

Cuando las concentraciones de los reactivos y productos no son estándar, debemos calcular el valor de Q para determinar el valor de ΔG . En el Ejercicio resuelto 19.11 ilustramos cómo hacer esto. A estas alturas de nuestra explicación se vuelve importante observar las unidades asociadas con Q en la ecuación 19.16. La convención utilizada para estados estándar se impone por sí misma en la forma de expresar Q : en la ecuación 19.16 las concentraciones de los gases siempre se expresan mediante sus presiones parciales en atmósferas y los solutos se expresan mediante sus concentraciones en molaridad.

■ EJERCICIO RESUELTO 19.11 Cálculo del cambio de energía libre bajo condiciones no estándar

Continuemos analizando el proceso Haber para la síntesis de amoníaco:



Calcule ΔG a 298 K para una mezcla de reacción que consiste en N_2 1.0 atm, H_2 3.0 atm y NH_3 0.50 atm.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular ΔG bajo condiciones no estándar.

Estrategia: Utilizamos la ecuación 19.16 para calcular ΔG . Para hacerlo necesitamos calcular el valor del cociente de reacción Q con las presiones parciales especificadas de los gases y evaluar ΔG° por medio de una tabla de energías libres estándar de formación.

Resolución: Resolviendo para el cociente de reacción, obtenemos:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(0.50)^2}{(1.0)(3.0)^3} = 9.3 \times 10^{-3}$$

En el Ejercicio resuelto 19.9 encontramos que $\Delta G^\circ = -33.3 \text{ kJ}$ para esta reacción. Sin embargo, tendremos que cambiar las unidades de esta cantidad para aplicarla a la ecuación 19.16. Para que las unidades de la ecuación 19.16 coincidan, utilizaremos kJ/mol como nuestras unidades de ΔG° , donde “por mol” significa “por mol de la reacción como está escrita”. Entonces, $\Delta G^\circ = -33.3 \text{ kJ/mol}$ implica por 1 mol de N_2 , por 3 moles de H_2 y por 2 moles de NH_3 .

Ahora podemos utilizar la ecuación 19.16 para calcular ΔG para estas condiciones no estándar:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ &= (-33.3 \text{ kJ/mol}) + (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})(1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) \ln(9.3 \times 10^{-3}) \\ &= (-33.3 \text{ kJ/mol}) + (-11.6 \text{ kJ/mol}) = -44.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Comentario: Vemos que ΔG se vuelve más negativo, cambiando de -33.3 kJ/mol a -44.9 kJ/mol , conforme las presiones de N_2 , H_2 y NH_3 cambian de 1.0 atm cada uno (condiciones estándar, ΔG°) a 1.0 atm, 3.0 atm y 0.50 atm, respectivamente. El valor más negativo de ΔG indica una “fuerza impulsora” más grande para producir NH_3 .

Podríamos haber hecho la misma predicción basándonos en el principio de Le Châtelier. (Sección 15.7) De acuerdo con las condiciones estándar, aumentamos la presión de un reactivo (H_2) y disminuimos la presión del producto (NH_3). El principio de Le Châtelier predice que ambos cambios deben desplazar la reacción más hacia el lado de los productos y, por consiguiente, formar más NH_3 .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el ΔG a 298 K para la reacción de nitrógeno e hidrógeno para formar amoníaco si la mezcla de reacción consiste en N_2 0.50 atm, H_2 0.75 atm y NH_3 2.0 atm.

Respuesta: -26.0 kJ/mol .

Ahora podemos utilizar la ecuación 19.16 para deducir la relación entre ΔG° y la constante de equilibrio, K . En el equilibrio, $\Delta G = 0$. Además, recuerde que el cociente de reacción, Q , es igual a la constante de equilibrio, K , cuando el sistema está en equilibrio. Por lo tanto, en el equilibrio, la ecuación 19.16 se transforma de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ 0 &= \Delta G^\circ + RT \ln K \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K\end{aligned}\quad [19.17]$$

La ecuación 19.17 también nos permite calcular el valor de K si conocemos el valor de ΔG° . Si despejamos K de la ecuación, obtenemos

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad [19.18]$$

Como señalamos cuando explicamos la ecuación 19.16, es necesario tener cuidado al elegir las unidades. Entonces, en las ecuaciones 19.17 y 19.18 de nuevo expresamos ΔG° en kJ/mol. En el caso de los reactivos y productos en la expresión de la constante de equilibrio, utilizamos las siguientes convenciones: las presiones de los gases están dadas en atm; las concentraciones de las disoluciones están dadas en moles por litro (molaridad), y los sólidos, líquidos y disolventes no aparecen en la expresión. ∞ (Sección 15.4) Por lo tanto, en el caso de reacciones en fase gaseosa, la constante de equilibrio es K_p , mientras que en el caso de reacciones en disolución es K_c . ∞ (Sección 15.2)

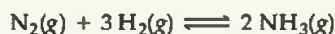
A partir de la ecuación 19.17 vemos que si ΔG° es negativo, entonces $\ln K$ debe ser positivo. Un valor positivo para $\ln K$ significa que $K > 1$. Por lo tanto, entre más negativo es ΔG° , más grande es la constante de equilibrio, K . Por el contrario, si ΔG° es positivo, entonces $\ln K$ es negativo, lo que significa que $K < 1$. La tabla 19.5 $\blacktriangleright$ resume estas conclusiones, comparando ΔG° y K para valores positivos y negativos de ΔG° .

TABLA 19.5 Relación entre ΔG° y K a 298 K

ΔG° , kJ/mol	K
+200	8.7×10^{-36}
+100	3.0×10^{-18}
+50	1.7×10^{-9}
+10	1.8×10^{-2}
+1.0	6.7×10^{-1}
0	1.0
-1.0	1.5
-10	5.7×10^1
-50	5.8×10^8
-100	3.4×10^{17}
-200	1.1×10^{35}

■ EJERCICIO RESUELTO 19.12 | Cálculo de la constante de equilibrio a partir de ΔG°

Utilice las energías libres estándar de formación para calcular la constante de equilibrio, K , a 25 °C para la reacción involucrada en el proceso Haber:



En el Ejercicio resuelto 19.9 calculamos el cambio de energía libre estándar para esta reacción: $\Delta G^\circ = -33.3 \text{ kJ/mol} = -33,300 \text{ J/mol}$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular K para la reacción, dado ΔG° .

Estrategia: Podemos utilizar la ecuación 19.18 para evaluar la constante de equilibrio, la cual en este caso tiene la forma

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

En esta expresión las presiones de los gases están expresadas en atmósferas (recuerde que utilizamos kJ/mol como las unidades de ΔG° cuando utilizamos las ecuaciones 19.16, 19.17 o 19.18).

Resolución: Si despejamos el exponente $-\Delta G^\circ/RT$ de la ecuación 19.17, tenemos

$$\begin{aligned}\frac{-\Delta G^\circ}{RT} &= \frac{-(-33,300 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})} = 13.4 \\ K &= e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{13.4} = 7 \times 10^5\end{aligned}$$

Sustituimos este valor en la ecuación 19.18 para obtener K :

Comentario: Ésta es una constante de equilibrio grande, lo cual indica que el producto, NH_3 , se ve muy favorecido en la mezcla de equilibrio a 25 °C. Las constantes de equilibrio para temperaturas en el intervalo de 300 a 600 °C, dadas en la tabla 15.2, son mucho más pequeñas que el valor a 25 °C. Resulta claro que una baja temperatura de equilibrio favorece la producción de amoníaco, más que una temperatura elevada. Sin embargo, el proceso Haber se lleva a cabo a altas temperaturas debido a que la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente.

Recuerde: La termodinámica puede indicarnos el sentido y el alcance de una reacción, pero no nos dice nada acerca de la velocidad a la que ocurre. Si hubiera un catalizador que permitiera que la reacción avanzara a una velocidad rápida a temperatura ambiente, no se necesitarían altas presiones para forzar el equilibrio hacia el NH_3 .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar, ΔG° , y la constante de equilibrio, K , a 298 para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$.

Respuestas: $\Delta G^\circ = -106.4 \text{ kJ/mol}$, $K = 4 \times 10^{18}$.

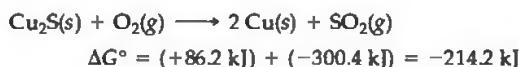
Muchas reacciones químicas ideales, incluyendo un gran número que son fundamentales para los sistemas vivos, no son espontáneas como se escriben. Por ejemplo, considere la extracción de cobre metálico a partir del mineral *calcocita*, el cual contiene Cu_2S . La descomposición del Cu_2S en sus elementos no es espontánea:



Como ΔG° es muy positivo, no podemos obtener $\text{Cu}(s)$ directamente a través de esta reacción. En su lugar, debemos encontrar alguna forma de “realizar trabajo” sobre la reacción para forzar a que ocurra como queremos. Podemos hacer esto acoplando la reacción con otra, de tal forma que la reacción general sea espontánea. Por ejemplo, podemos visualizar al $\text{S}(s)$ reaccionando con $\text{O}_2(g)$ para formar $\text{SO}_2(g)$:



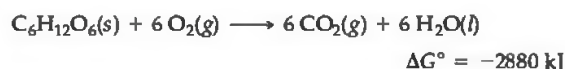
Acoplando estas reacciones, podemos extraer mucho del cobre metálico a través de una reacción espontánea:



En esencia, hemos utilizado la reacción espontánea del $\text{S}(s)$ con $\text{O}_2(g)$ para proporcionar la energía libre necesaria para extraer el cobre metálico del mineral.

Los sistemas biológicos emplean el mismo principio utilizando reacciones espontáneas para impulsar las que no son espontáneas. Muchas de las reacciones bioquímicas que son esenciales para la formación y mantenimiento de estructuras biológicas altamente ordenadas no son espontáneas. Se consigue que estas reac-

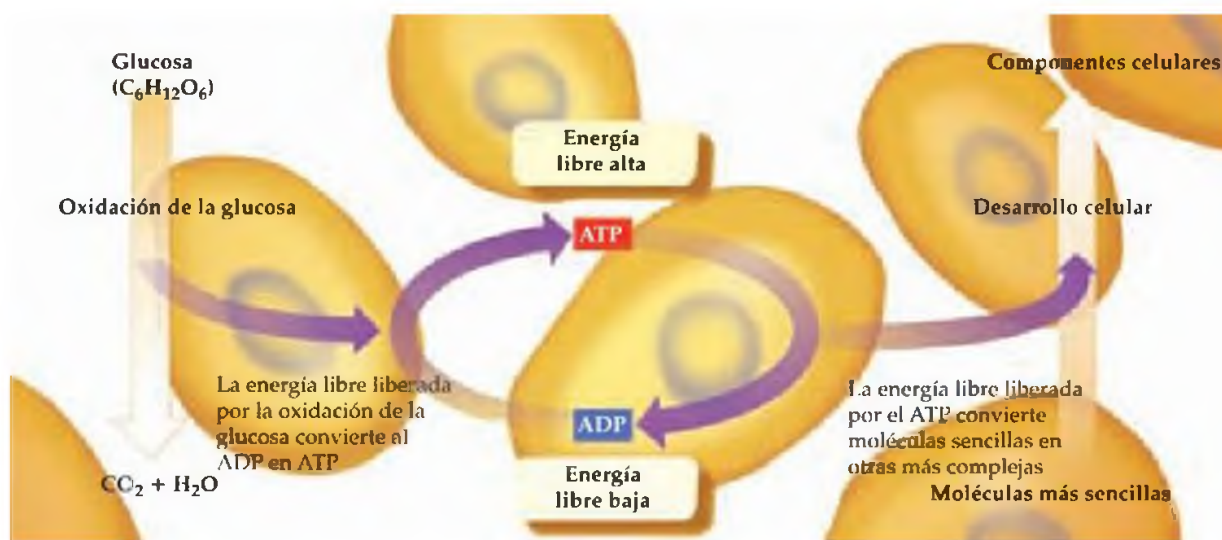
ciones necesarias se lleven a cabo acoplándolas con reacciones espontáneas que liberan energía. El metabolismo de los alimentos es la fuente habitual de la energía libre necesaria para realizar el trabajo de mantener los sistemas biológicos. Por ejemplo, la oxidación completa del azúcar *glucosa*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, en CO_2 y H_2O genera energía libre considerable:



Esta energía puede utilizarse para impulsar reacciones no espontáneas en el cuerpo. Sin embargo, se necesita un medio para transportar la energía liberada por el metabolismo de la glucosa hacia las reacciones que requieren energía. Una forma, mostrada en la figura 19.20 ▼, involucra la interconversión del trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés) y el difosfato de adenosina (ADP, por sus siglas en inglés), moléculas que se relacionan con las estructuras básicas de los ácidos nucleicos. La conversión de ATP en ADP libera energía libre ($\Delta G^\circ = -30.5 \text{ kJ}$) que puede utilizarse para impulsar otras reacciones.

En el cuerpo humano, el metabolismo de la glucosa ocurre a través de una serie de reacciones complejas, la mayoría de las cuales liberan energía libre. La energía libre liberada durante estas etapas se utiliza en parte para convertir de nuevo ADP de menor energía en ATP de más alta energía. Por lo tanto, las interconversiones ATP-ADP se utilizan para almacenar energía durante el metabolismo y se libera cuando es necesario para impulsar reacciones no espontáneas en el cuerpo. Si toma un curso de bioquímica, tendrá la oportunidad de aprender más sobre la notable secuencia de reacciones utilizada para transportar la energía libre a todo el cuerpo humano.

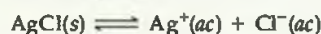
Ejercicios relacionados: 19.94 y 19.95.



▲ **Figura 19.20 Energía libre y metabolismo celular.** Esta representación esquemática muestra parte de los cambios de energía libre que tienen lugar en el metabolismo celular. La oxidación de glucosa en CO_2 y H_2O produce energía libre que se utiliza después para convertir ADP en ATP con mayor contenido de energía. Después el ATP se utiliza, cuando es necesario, como fuente de energía para convertir las moléculas sencillas en componentes celulares más complejos. Cuando el ATP libera su energía almacenada, éste se convierte de nuevo en ADP.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Considere las sales sencillas $\text{NaCl}(s)$ y $\text{AgCl}(s)$. Analizaremos los equilibrios de disolución de estas sales en agua para formar disoluciones acuosas de iones:



(a) Calcule el valor de ΔG° a 298 K para cada una de las reacciones anteriores. (b) Los dos valores del inciso (a) son muy distintos. ¿Esta diferencia se debe principalmente al término de entalpía o al término de entropía del cambio de energía libre estándar? (c) Utilice los valores de ΔG° para calcular los valores de K_{ps} para las dos sales a 298 K. (d) El cloruro de sodio se considera una sal soluble, mientras que el cloruro de plata se considera insoluble. ¿Estas descripciones son consistentes con las respuestas al inciso (c)? (e) ¿Cómo cambiará el ΔG° del proceso de disolución de estas sales con un aumento de T , ¿qué efecto debe tener este cambio sobre la solubilidad de las sales?

SOLUCIÓN

(a) Utilizaremos la ecuación 19.14 junto con los valores de ΔG_f° del apéndice C para calcular los valores de $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$ para cada equilibrio. (Como hicimos en la sección 13.1, utilizamos el subíndice “disoln” para indicar que éstas son cantidades termodinámicas para la formación de una disolución). Tenemos que

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{disoln}}^\circ(\text{NaCl}) &= (-261.9 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-384.0 \text{ kJ/mol}) \\ &= -9.1 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{disoln}}^\circ(\text{AgCl}) &= (+77.11 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-109.70 \text{ kJ/mol}) \\ &= +55.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

(b) Escribimos $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$ como la suma de un término de entalpía, $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$, y un término de entropía, $-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$: $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ = \Delta H_{\text{disoln}}^\circ + (-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ)$. Calculamos los valores de $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$ y $\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$ a partir de las ecuaciones 5.31 y 19.8. Después calculamos $-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$ a $T = 298 \text{ K}$. Todos estos cálculos ahora nos son familiares. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Sal	$\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$	$\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$	$-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$
NaCl	+3.6 kJ/mol	+43.2 J/mol·K	-12.9 kJ/mol
AgCl	+65.7 kJ/mol	+34.3 J/mol·K	-10.2 kJ/mol

Los términos de entropía para la disolución de las dos sales son muy parecidos. Esto parece tener sentido ya que cada proceso de disolución debe dar lugar a un aumento similar en la aleatoriedad conforme se disuelve la sal para formar iones hidratados. (Sección 13.1) En contraste, vemos una gran diferencia en el término de entalpía para la disolución de las dos sales. La diferencia en los valores de $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$ es dominada por la diferencia en los valores de $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$.

(c) El producto de solubilidad, K_{ps} , es la constante de equilibrio para el proceso de disolución. (Sección 17.4) Como tal, podemos relacionar directamente K_{ps} con $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$ mediante la ecuación 19.18:

$$K_{ps} = e^{-\Delta G_{\text{disoln}}^\circ/RT}$$

Podemos calcular los valores de K_{ps} de la misma forma en que aplicamos la ecuación 19.18 en el Ejercicio resuelto 19.12. Utilizamos los valores de $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$ obtenidos en el inciso (a), recordando que es necesario convertirlos de kJ/mol a J/mol:

$$\text{NaCl: } K_{ps} = [\text{Na}^+(ac)][\text{Cl}^-(ac)] = e^{-(-9100)/(8.314)(298)} = e^{+3.7} = 40$$

$$\text{AgCl: } K_{ps} = [\text{Ag}^+(ac)][\text{Cl}^-(ac)] = e^{-(+55600)/(8.314)(298)} = e^{-22.4} = 1.9 \times 10^{-10}$$

El valor calculado para la K_{ps} del AgCl es muy cercano al que aparece en el apéndice D.

(d) Una sal soluble es aquella que se disuelve de forma apreciable en el agua. (Sección 4.2) El valor de K_{ps} para el NaCl es mayor que 1, lo que indica que el NaCl se disuelve en mayor medida. El valor de K_{ps} para el AgCl es muy pequeña, lo que indica que se disuelve muy poco en agua. El cloruro de plata de hecho debe considerarse como una sal insoluble.

(e) Como esperábamos, el proceso de disolución tiene un valor positivo de ΔS para ambas sales (vea la tabla del inciso b). Como tal, el término de entropía del cambio de energía libre, $-T\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$, es negativo. Si asumimos que $\Delta H_{\text{disoln}}^\circ$ y $\Delta S_{\text{disoln}}^\circ$ no se modifican demasiado con la temperatura, entonces un aumento en la T servirá para hacer más negativo el $\Delta G_{\text{disoln}}^\circ$. Por lo tanto, la fuerza impulsora para la disolución de las sales aumenta con el aumento de T , y por lo tanto esperamos que la solubilidad de las sales aumente si T aumenta. En la figura 13.17 vemos que la solubilidad del NaCl (y de casi cualquier sal) aumenta cuando la temperatura aumenta. (Sección 13.3)

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 19.1 La mayoría de las reacciones y procesos químicos tienen un sentido inherente: son **espontáneos** en un sentido y no espontáneos en el sentido inverso. La espontaneidad de un proceso se relaciona con la trayectoria termodinámica que el sistema toma desde el estado inicial hacia el estado final. En un **proceso reversible**, tanto el sistema como su entorno pueden llevarse hacia su estado original invirtiendo exactamente el cambio. En un **proceso irreversible**, el sistema no puede volver a su estado original sin que haya un cambio permanente en su entorno. Cualquier proceso espontáneo es irreversible. Se dice que un proceso que ocurre a temperatura constante es **isotérmico**.

Sección 19.2 La naturaleza espontánea de los procesos se relaciona con una función de estado termodinámico llamada **entropía**, la cual designamos como S . En el caso de un proceso que ocurre a temperatura constante, el cambio de entropía del sistema está dado por el calor que absorbe el sistema a lo largo de una trayectoria reversible, dividida entre la temperatura: $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$. La forma en que la entropía controla la espontaneidad de los procesos está dada por la **segunda ley de la termodinámica**, la cual rige el cambio de la entropía del universo, $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}}$. La segunda ley establece que en un proceso reversible $\Delta S_{\text{univ}} = 0$; en un proceso irreversible (espontáneo) $\Delta S_{\text{univ}} > 0$. Los valores de entropía en general se expresan en unidades de joules por kelvin, J/K.

Sección 19.3 Las moléculas pueden experimentar tres tipos de movimiento: en el **movimiento de traslación**, toda la molécula se mueve en el espacio. Las moléculas también pueden experimentar **movimiento vibratorio**, en el cual los átomos de la molécula se acercan y se alejan entre sí de manera periódica, y el **movimiento de rotación** en el cual la molécula completa gira como un trompo. Una combinación particular de movimientos y posiciones de los átomos y moléculas de un sistema en un instante particular se conoce como **microestado**. La entropía es una medida del número de microestados, W , en los que se distribuye la energía del sistema: $S = k \ln W$. El número de microestados disponibles y, por lo tanto, la entropía aumenta cuando aumenta el volumen, la temperatura o el movimiento de la molécula, debido a que cualquiera de estos cambios aumenta los movimientos y posiciones posibles de las moléculas. Como resultado, la entropía generalmente aumenta cuando se forman líquidos o disoluciones a partir de sólidos, cuando se forman gases a partir de sólidos o líquidos o cuando el número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química. La **tercera**

ley de la termodinámica establece que la entropía de un sólido cristalino puro a 0 K es cero.

Sección 19.4 La tercera ley nos permite asignar valores de entropía a las sustancias a diferentes temperaturas. Bajo condiciones estándar, la entropía de un mol de una sustancia se conoce como **entropía molar estándar**, y la designamos como S° . A partir de los valores tabulados de S° podemos calcular el cambio de entropía para cualquier proceso en condiciones estándar. En el caso de un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno es igual a $-\Delta H/T$.

Sección 19.5 La **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**), G , es una función de estado termodinámico que combina dos funciones de estado, entalpía y entropía: $G = H - TS$. En el caso de un proceso que ocurre a temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, el signo de ΔG se relaciona con la espontaneidad del proceso. Cuando ΔG es negativo, el proceso es espontáneo. Cuando ΔG es positivo, el proceso no es espontáneo pero el proceso inverso sí lo es. En el equilibrio, el proceso es reversible y ΔG es cero. La energía libre también es una medida del máximo trabajo útil que puede realizar un sistema durante un proceso espontáneo. El cambio de energía libre estándar, ΔG° , para cualquier proceso puede calcularse a partir de las tabulaciones de **energías libres estándar de formación**, ΔG_f° , las cuales se definen de forma análoga a las entalpías estándar de formación, ΔH_f° . El valor de ΔG_f° para un elemento puro en su estado estándar se define como cero.

Secciones 19.6 y 19.7 Los valores de ΔH y ΔS en general no varían mucho con la temperatura. Por lo tanto, la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura se rige principalmente por el valor de T en la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El término de entropía $-T\Delta S$ tiene el mayor efecto sobre la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura y, por lo tanto, sobre la espontaneidad del proceso. Por ejemplo, un proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, como la fusión del hielo, puede ser no espontáneo ($\Delta G > 0$) a temperaturas bajas, y espontáneo ($\Delta G < 0$) a temperaturas elevadas. Bajo condiciones no estándar, ΔG se relaciona con ΔG° y con el valor del cociente de reacción, Q : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$. En el equilibrio ($\Delta G = 0$, $Q = K$), $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Por lo tanto, el cambio de energía libre estándar está directamente relacionado con la constante de equilibrio de la reacción. Esta relación expresa la dependencia de las constantes de equilibrio con respecto a la temperatura.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender el significado de *proceso espontáneo*, *proceso reversible*, *proceso irreversible* y *proceso isotérmico*.
- Enunciar la segunda ley de la termodinámica.
- Describir los tipos de movimiento molecular que puede poseer una molécula.

- Explicar cómo se relaciona la entropía de un sistema con el número de microestados disponibles.
- Predecir el signo de ΔS para los procesos físicos y químicos.
- Enunciar la tercera ley de la termodinámica.
- Calcular los cambios de entropía estándar para un sistema a partir de entropías molares estándar.
- Calcular los cambios de entropía en el entorno de los procesos isotérmicos.
- Calcular la energía libre de Gibbs a partir del cambio de entalpía y del cambio de entropía a una temperatura dada.
- Utilizar los cambios en la energía libre para predecir si las reacciones son espontáneas.
- Calcular los cambios en la energía libre estándar utilizando energías libres estándar de formación.
- Predecir el efecto de la temperatura en la espontaneidad, dados ΔH y ΔS .
- Calcular ΔG bajo condiciones no estándar.
- Relacionar ΔG° con la constante de equilibrio.

ECUACIONES CLAVE

- $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ (constante T) [19.2]
- $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$ [19.4]
- $S = k \ln W$ [19.5]
- $\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{productos}) - \sum mS^\circ(\text{reactivos})$ [19.8]
- $\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T}$ [19.9]
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ [19.11]
- $\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$ [19.14]
- $\Delta G = -w_{\text{máx}}$ [19.15]
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ [19.16]
- $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ [19.17]

Relación del cambio de entropía con el calor absorbido o liberado en un proceso reversible

Segunda ley de la termodinámica (proceso espontáneo)

Relación de la entropía con el número de microestados

Cálculo del cambio de entropía estándar a partir de las entropías molares estándar

El cambio de entropía del entorno para un proceso a temperatura y presión constantes

Cálculo del cambio de la energía libre de Gibbs a partir de los cambios de entalpía y entropía a temperatura constante

Cálculo del cambio de energía libre estándar a partir de las energías libres estándar de formación

Relación del cambio de energía libre con el trabajo máximo que puede realizar un proceso

Cálculo del cambio de energía libre bajo condiciones no estándar

Relación del cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio

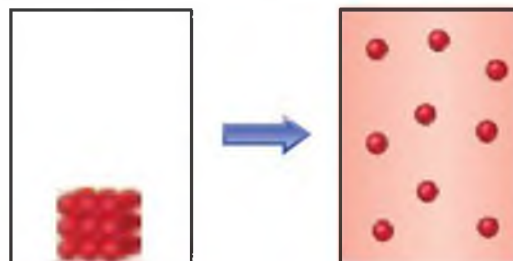
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 19.1** Dos gases diferentes ocupan dos bulbos separados. Considere el proceso que ocurre cuando se abre la llave de paso que separa a los gases, suponiendo que los gases se comportan de forma ideal. (a) Dibuje el estado final (equilibrio). (b) Prediga los signos de ΔH y ΔS del proceso. (c) ¿El proceso que ocurre cuando se abre la llave de paso es reversible? (d) ¿Cómo afecta el proceso a la entropía del entorno? [Secciones 19.1 y 19.2]

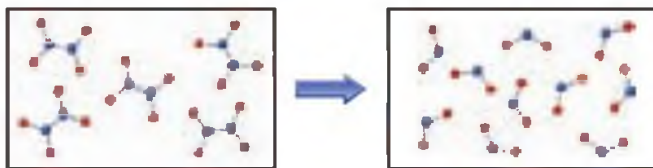


- 19.2** (a) ¿Cuáles son los signos de ΔS y ΔH para el proceso que se ilustra del lado derecho? (b) ¿Cómo podría afectar la tem-

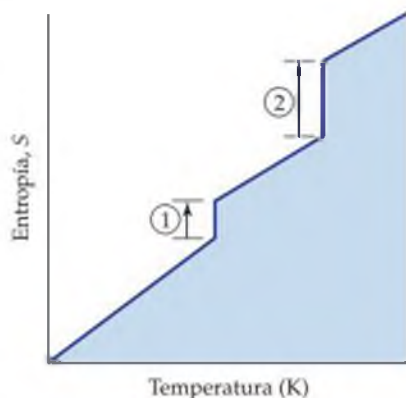
peratura al signo de ΔG ? (c) Si la energía puede fluir hacia dentro y hacia fuera del sistema para mantener una temperatura constante durante el proceso, ¿qué puede indicar sobre el cambio de entropía del entorno como resultado de este proceso? [Secciones 19.2 y 19.5]



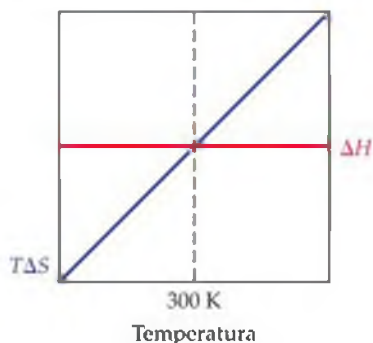
19.3 Prediga el signo del ΔS que acompaña a esta reacción. Explique su respuesta. [Sección 19.3]



19.4 El diagrama de abajo muestra la variación de entropía con respecto a la temperatura para una sustancia que es un gas a la temperatura más elevada mostrada. (a) ¿Qué proceso corresponde al aumento de entropía a lo largo de las líneas verticales rotuladas con 1 y 2 en este diagrama? (b) ¿Por qué el cambio de entropía para 2 es mayor que para 1? [Sección 19.3]

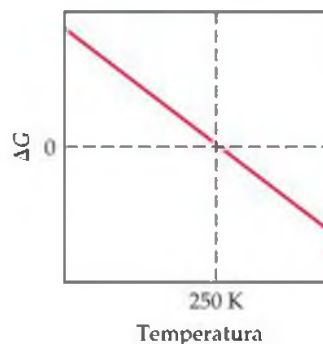


19.5 El diagrama de abajo muestra cómo cambian ΔH (línea roja) y $T\Delta S$ (línea azul) con la temperatura en una reacción hipotética. (a) ¿Cuál es el significado del punto a 300 K, donde ΔH y $T\Delta S$ son iguales? (b) ¿En qué intervalo de temperatura la reacción es espontánea? [Sección 19.6]

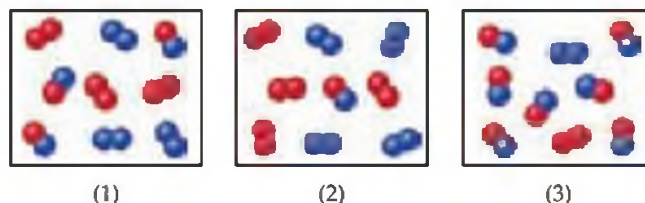


19.6 Considere el siguiente diagrama, el cual representa cómo responde el ΔG de una reacción hipotética ante la tempera-

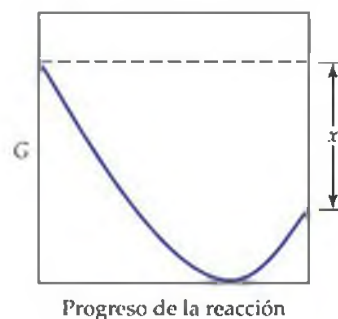
tura. (a) ¿A qué temperatura el sistema está en equilibrio? (b) ¿En qué intervalo de temperatura es espontánea la reacción? (c) ¿El ΔH es positivo o negativo? (d) ¿El ΔS es positivo o negativo? [Secciones 19.5 y 19.6]



19.7 Considere una reacción $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2 AB(g)$, con los átomos de A en rojo y los átomos de B en azul. (a) Si $K_c = 1$, ¿qué sistema está en equilibrio? (b) ¿Cuál es el signo de ΔG en cualquier proceso en el que el contenido de un recipiente de reacción se mueve hacia el equilibrio? (c) Clasifique los recuadros en orden de magnitud de ΔG creciente para la reacción. [Secciones 19.5 y 19.7]



19.8 El diagrama de abajo muestra cómo cambia la energía libre, G , durante una reacción hipotética $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$. Del lado izquierdo hay reactivos puros, cada uno a 1 atm, y del lado derecho se encuentra el producto puro, también a 1 atm. (a) ¿Cuál es el significado del mínimo en la gráfica? (b) ¿Qué representa la cantidad x , la cual aparece del lado derecho del diagrama? [Sección 19.7]



EJERCICIOS

Procesos espontáneos

19.9 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son: (a) la maduración de un plátano, (b) la disolución de azúcar en una taza de café caliente, (c) la reacción de átomos de nitrógeno para formar moléculas de N_2 a

25 °C y 1 atm, (d) un relampagueo, (e) formación de moléculas de CH_4 y O_2 a partir de CO_2 y H_2O a temperatura ambiente y 1 atm de presión?

- 19.10** ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos: (a) la fusión de cubos de hielo a 10 °C y 1 atm de presión; (b) la separación de una mezcla de N₂ y O₂ en dos muestras distintas, una que sea N₂ puro y la otra O₂ puro; (c) la alineación de limaduras de hierro en un campo magnético; (d) la reacción de sodio metálico con cloro gaseoso para formar cloruro de sodio; (e) la disolución de HCl(g) en agua para formar ácido clorhídrico concentrado?
- 19.11** (a) Mencione dos ejemplos de procesos endotérmicos que sean espontáneos. (b) Proporcione un ejemplo de un proceso que sea espontáneo a una temperatura pero no espontáneo en otra temperatura diferente.
- 19.12** El hidrato cristalino $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ pierde agua cuando se coloca en un recipiente seco, grande y cerrado:
- $$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2(s) + 4 \text{H}_2\text{O}(g)$$
- Este proceso ocurre aun cuando es endotérmico; es decir, ΔH es positivo. ¿Este proceso es una excepción a la generalización de Bertholet? Explique su respuesta.
- 19.13** Considere la evaporación de agua líquida para formar vapor a 1 atm de presión. (a) ¿Este proceso es endotérmico o exotérmico? (b) ¿En qué intervalo de temperatura el proceso es espontáneo? (c) ¿En qué intervalo de temperatura es un proceso no espontáneo? (d) ¿A qué temperatura las dos fases están en equilibrio?
- 19.14** El punto de congelación normal del 1-propanol (C₃H₈O) es -127 °C. (a) ¿El congelamiento del 1-propanol es un proceso endotérmico o exotérmico? (b) ¿En qué intervalo de temperatura la congelación del 1-propanol es un proceso espontáneo? (c) ¿En qué intervalo de temperatura es un proceso no espontáneo? (d) ¿Hay alguna temperatura a la cual el 1-propanol líquido y sólido estén en equilibrio? Explique su respuesta.
- 19.15** (a) ¿Qué hay de especial en un proceso reversible? (b) Suponga que un proceso reversible se revierte, y se lleva al sistema a su estado original. ¿Qué puede decir sobre el entorno después de que el proceso se revierte? (c) ¿Bajo qué circunstancias la evaporación del agua para producir vapor es un proceso reversible? (d) ¿Alguno de los procesos que ocurren en el mundo que nos rodea es reversible de forma natural? Explique su respuesta.
- 19.16** (a) ¿Qué significa que un proceso sea irreversible? (b) Después de un proceso irreversible el sistema es llevado a su estado original. ¿Qué puede decir sobre la condición del entorno después de que el sistema es llevado a su estado original? (c) ¿Bajo qué condiciones la condensación de un líquido es un proceso irreversible?
- 19.17** Considere un proceso en el que un gas ideal cambia del estado 1 al estado 2, de tal forma que su temperatura cambia de 300 a 200 K. (a) Describa cómo podría llevarse a cabo este cambio mientras se mantiene constante el volumen del gas. (b) Describa cómo podría llevarse a cabo este cambio mientras se mantiene constante la presión del gas. (c) ¿El cambio ΔE depende de la trayectoria particular que se tome para realizar este cambio de estado? Explique su respuesta.
- 19.18** Un sistema pasa del estado 1 al estado 2 y regresa al estado 1. (a) ¿Cuál es la relación entre el valor de ΔE para ir del estado 1 al 2 con el cambio para ir del estado 2 de vuelta al estado 1? (b) Sin más información, puede concluir algo sobre la cantidad de calor transferido al sistema cuando va del estado 1 al estado 2 comparado con el del estado 2 de vuelta al estado 1? (c) Suponga que los cambios de estado son procesos reversibles. ¿Puede concluir algo acerca del trabajo realizado por el sistema cuando pasa del estado 1 al estado 2 comparado con el realizado al pasar del estado 2 de vuelta al estado 1?
- 19.19** Considere un sistema que consiste en un cubo de hielo. (a) ¿Bajo qué condiciones el cubo de hielo puede fundirse de forma reversible? (b) Si el cubo de hielo se funde de forma reversible, ¿ ΔE es cero para el proceso? Explique su respuesta.
- 19.20** Considere qué ocurre cuando se detona una muestra del explosivo TNT (Sección 8.8: “La química en acción: Los explosivos y Alfred Nobel”). (a) ¿La detonación es un proceso espontáneo? (b) ¿Cuál es el signo de q para este proceso? (c) ¿Puede determinar si w es positivo, negativo o cero para el proceso? Explique su respuesta. (d) ¿Puede determinar el signo de ΔE para el proceso? Explique su respuesta.

Entropía y la segunda ley de la termodinámica

- 19.21** (a) ¿Cómo podemos calcular el ΔS de un proceso isotérmico? (b) ¿El ΔS de un proceso depende de la trayectoria tomada del estado inicial al estado final del sistema? Explique su respuesta.
- 19.22** Suponga que evaporamos un mol de agua líquida a 25 °C y otro mol de agua a 100 °C. (a) Suponiendo que la entalpía de vaporización del agua no cambia demasiado entre 25 y 100 °C, ¿qué proceso involucra un mayor cambio de entropía? (b) ¿El cambio de entropía de cualquiera de los procesos depende de si se realizan de forma reversible o no? Explique su respuesta.
- 19.23** El punto de ebullición normal del metanol (CH₃OH) es 64.7 °C y su entalpía molar de vaporización es $\Delta H_{\text{vap}} = 71.8 \text{ kJ/mol}$. (a) Cuando el CH₃OH(l) hierve en su punto de ebullición normal, ¿su entropía aumenta o disminuye? (b) Calcule el valor de ΔS cuando se evapora un mol de CH₃OH(l) a 64.7 °C.
- 19.24** El cesio elemental (Cs) se congela a 28.4 °C, y su entalpía molar de fusión es $\Delta H_{\text{fus}} = 2.09 \text{ kJ/mol}$. (a) Cuando el cesio fundido se solidifica para formar Cs(s) en su punto de fusión normal, ¿el ΔS es positivo o negativo? (b) Calcule el valor de ΔS cuando se solidifican 15.0 g de Cs(l) a 28.4 °C.
- 19.25** (a) Expresé la segunda ley de la termodinámica en palabras. (b) Si la entropía del sistema aumenta durante un proceso reversible, ¿qué puede decir sobre el cambio de entropía del entorno? (c) En ciertos procesos espontáneos el sistema experimenta un cambio de entropía, $\Delta S = 42 \text{ J/K}$. ¿Qué concluye sobre $\Delta S_{\text{entorno}}$?

- 19.26 (a) Exprese la segunda ley de la termodinámica como una ecuación matemática. (b) En un proceso espontáneo en particular la entropía del sistema disminuye. ¿Qué concluye sobre el signo y magnitud de $\Delta S_{\text{entorno}}$? (c) Durante cierto proceso reversible, el entorno experimenta un cambio de entropía, $\Delta S_{\text{entorno}} = -78 \text{ J/K}$. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema para este proceso?

- 19.27 El volumen de 0.100 mol de gas helio a 27°C aumenta isotérmicamente de 2.00 a 5.00 L. Suponiendo que es un gas ideal, calcule el cambio de entropía del proceso.
- 19.28 La presión de 0.850 mol de gas neón aumenta de 1.25 a 2.75 atm a 100°C . Suponiendo que el gas es ideal, calcule el ΔS para este proceso.

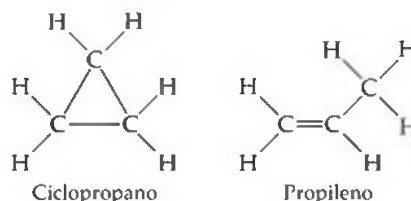
La interpretación molecular de la entropía

- 19.29 ¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios al número de microestados disponibles para un sistema: (a) un aumento de temperatura, (b) una disminución de volumen, (c) un cambio de estado de líquido a gas?
- 19.30 (a) Utilizando el calor de vaporización del apéndice B, calcule el cambio de entropía de vaporización del agua a 25°C y a 100°C . (b) De acuerdo con sus conocimientos sobre microestados y la estructura del agua líquida, explique la diferencia entre estos dos valores.
- 19.31 (a) ¿Qué espera sobre el signo de ΔS en una reacción química en la que dos moles de reactivos gaseosos se convierten en tres moles de productos gaseosos? (b) ¿En cuáles de los procesos del ejercicio 19.9 la entropía del sistema aumenta?
- 19.32 (a) En una reacción química se combinan dos gases para formar un sólido. ¿Qué espera del signo de ΔS ? (b) ¿Cómo cambia la entropía del sistema en los procesos descritos en el ejercicio 19.10?
- 19.33 ¿Cómo cambia la entropía del sistema cuando (a) un sólido se funde, (b) un gas se licua, (c) un sólido se sublima?
- 19.34 ¿Cómo cambia la entropía del sistema cuando (a) la temperatura del sistema aumenta, (b) el volumen de un gas aumenta, (c) se mezclan volúmenes iguales de etanol y agua para formar una disolución.
- 19.35 (a) Enuncie la tercera ley de la termodinámica. (b) Distinga entre el movimiento de traslación, el de vibración y el de rotación de una molécula. (c) Ilustre estos tres tipos de movimientos con dibujos de la molécula del HCl.
- 19.36 (a) La energía de un gas aumenta cuando se calienta. Utilizando al CO_2 como ejemplo, ilustre las diferentes formas en que puede distribuirse la energía adicional entre las moléculas del gas. (b) Se le dice que aumenta el número de microestados de un sistema. ¿Qué le indica esto sobre la entropía del sistema?

- 19.37 (a) Utilizando la figura 19.14 como un modelo, esquematice cómo cambia la entropía del agua conforme se calienta de -50 a 110°C en el nivel del mar. Muestre las temperaturas a las que hay aumentos verticales en la entropía. (b) ¿Qué proceso tiene el cambio de entropía más grande: la fusión del hielo o la ebullición del agua? Explique su respuesta.
- 19.38 El propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) funde a -126.5°C y hierve a 97.4°C . Haga un esquema cualitativo sobre cómo cambia la entropía cuando el vapor de propanol a 150°C y 1 atm se enfría para formar propanol sólido a -150°C y 1 atm.
- 19.39 En el caso de cada uno de los siguientes pares, elija la sustancia con la entropía más alta por mol a una temperatura dada: (a) Ar(l) o Ar(g) , (b) He(g) a 3 atm de presión o He(g) a 1.5 atm de presión, (c) 1 mol de Ne(g) en 15.0 L o 1 mol de Ne(g) en 1.50 L, (d) $\text{CO}_2(\text{g})$ o $\text{CO}_2(\text{s})$.
- 19.40 En el caso de los siguientes pares, indique qué sustancia posee la entropía estándar más grande: (a) 1 mol de $\text{P}_4(\text{g})$ a 300°C , 0.01 atm, o 1 mol de $\text{As}_4(\text{g})$ a 300°C , 0.01 atm; (b) 1 mol de $\text{H}_2\text{O(g)}$ a 100°C , 1 atm, o 1 mol de $\text{H}_2\text{O(l)}$ a 100°C , 1 atm; (c) 0.5 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ a 298 K, 20 L de volumen o 0.5 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ a 298 K, 20 L de volumen; (d) 100 g de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ a 30°C o 100 g de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ a 30°C .
- 19.41 Prediga el signo del cambio de entropía del sistema para cada una de las siguientes reacciones:
- (a) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$
 (b) $\text{Ba(OH)}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{BaO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$
 (c) $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$
 (d) $\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(g)}$
- 19.42 Prediga el signo de ΔS_{sis} para cada uno de los siguientes procesos: (a) El Ar gaseoso se licua a 80 K. (b) El N_2O_4 gaseoso se disocia para formar NO_2 gaseoso. (c) El potasio sólido reacciona con O_2 gaseoso para formar superóxido de potasio sólido, KO_2 . (d) El bromuro de plomo precipita después de mezclar $\text{Pb(NO}_3)_2(\text{ac})$ y KBr(ac) .

Cambios de entropía en reacciones químicas

- 19.43 En cada uno de los siguientes pares, ¿qué compuesto esperaríamos que tuviera la entropía molar estándar más elevada: (a) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ o $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$; (b) $\text{CO}_2(\text{g})$ o CO(g) ? Explique su respuesta.
- 19.44 Los isómeros ciclopropano y propileno tienen la fórmula C_3H_6 . De acuerdo con las estructuras moleculares que aparecen a continuación, ¿cuál de estos isómeros esperaríamos que tuviera la entropía molar estándar más elevada a 25°C ?



- 19.45** Utilice el apéndice C para comparar las entropías estándar a 25 °C para los siguientes pares de sustancias: (a) Sc(s) y Sc(g) ; (b) $\text{NH}_3(\text{g})$ y $\text{NH}_3(\text{ac})$; (c) 1 mol de $\text{P}_4(\text{g})$ y 2 moles de $\text{P}_2(\text{g})$; (d) $\text{C}(\text{grafito})$ y $\text{C}(\text{diamante})$. En cada caso explique la diferencia en los valores de la entropía.
- 19.46** Utilice el apéndice C para comparar las entropías estándar a 25 °C para los siguientes pares de sustancias: (a) CuO(s) y $\text{Cu}_2\text{O(s)}$; (b) 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ y 2 moles de $\text{NO}_2(\text{g})$; (c) $\text{SiO}_2(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$; (d) CO(g) y $\text{CO}_2(\text{g})$. Para cada par explique la diferencia en los valores de la entropía.
- [19.47]** Las entropías estándar a 298 K para ciertos elementos del grupo 4A son las siguientes: $\text{C(s, diamante)} = 2.43 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $\text{Si(s)} = 18.81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $\text{Ge(s)} = 31.09 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; y $\text{Sn(s)} = 51.18 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Todos menos el Sn tienen la estructura del diamante. ¿Cómo explica la tendencia en los valores de S° ?
- [19.48]** Tres de las formas del carbono elemental son el grafito, el diamante y el buckminsterfullereno. Las entropías a 298 K para el grafito y el diamante aparecen en el apéndice C. (a) Explique la diferencia en los valores de S° del grafito y el diamante de acuerdo con sus estructuras (Figura 11.41). (b) ¿Qué esperaría para el valor de S° del buckminsterfullereno (Figura 11.43) con respecto a los valores del grafito y el diamante? Explique su respuesta.
- 19.49** Utilizando los valores de S° del apéndice C, calcule los valores de ΔS° para las siguientes reacciones. En cada caso explique el signo de ΔS° .
- (a) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
 (b) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
 (c) $\text{Be(OH)}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{BeO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$
 (d) $2 \text{CH}_3\text{OH(g)} + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O(g)}$
- 19.50** Calcule los valores de ΔS° para las siguientes reacciones utilizando los valores tabulados de S° del apéndice C. En cada caso explique el signo de ΔS° .
- (a) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
 (b) $\text{K(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{KO}_2(\text{s})$
 (c) $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{HCl(g)} \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$
 (d) $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$

Energía libre de Gibbs

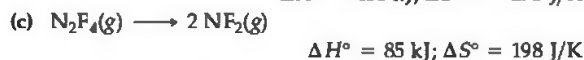
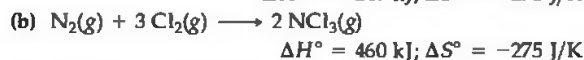
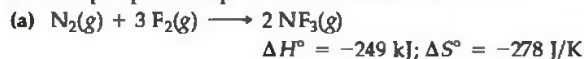
- 19.51** (a) En el caso de un proceso que ocurre a temperatura constante, exprese el cambio en la energía libre de Gibbs en términos de los cambios de entalpía y entropía del sistema. (b) Para un cierto proceso que ocurre a T y P constantes, el valor de ΔG es positivo. ¿A qué conclusión llega? (c) ¿Cuál es la relación entre el ΔG de un proceso y la velocidad a la que ocurre?
- 19.52** (a) ¿Cuál es el significado del cambio de energía libre estándar, ΔG° , comparado con ΔG ? (b) Para cualquier proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, ¿cuál es el significado de $\Delta G = 0$? (c) Para cierto proceso, ΔG es grande y negativo. ¿Esto significa que el proceso necesariamente ocurre de forma rápida?
- 19.53** Para una cierta reacción química, $\Delta H^\circ = -35.4 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -85.5 \text{ J/K}$. (a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (b) ¿La reacción da lugar a un aumento o una disminución de la aleatoriedad o desorden del sistema? (c) Calcule ΔG° para la reacción a 298 K. (d) ¿La reacción es espontánea a 298 K bajo condiciones estándar?
- 19.54** Para una cierta reacción química, $\Delta H^\circ = -19.5 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = +42.7 \text{ J/K}$. (a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (b) ¿La reacción da lugar a un aumento o una disminución de la aleatoriedad o desorden del sistema? (c) Calcule ΔG° para la reacción a 298 K. (d) ¿La reacción es espontánea a 298 K bajo condiciones estándar?
- 19.55** Utilizando los datos del apéndice C, calcule ΔH° , ΔS° y ΔG° a 298 K para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso demuestre que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.
- (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HF(g)}$
 (b) $\text{C(s, grafito)} + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CCl}_4(\text{g})$
 (c) $2 \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{POCl}_3(\text{g})$
 (d) $2 \text{CH}_3\text{OH(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$
- 19.56** Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔH° , ΔS° y ΔG° a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso demuestre que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.
- (a) $2 \text{Cr(s)} + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$
 (b) $\text{BaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{BaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
 (c) $2 \text{P(s)} + 10 \text{HF(g)} \longrightarrow 2 \text{PF}_5(\text{g}) + 5 \text{H}_2(\text{g})$
 (d) $\text{K(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{KO}_2(\text{s})$
- 19.57** Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔG° en las siguientes reacciones. Indique si cada reacción es espontánea bajo condiciones estándar.
- (a) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$
 (b) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{N}_2\text{O(g)} \longrightarrow 3 \text{NO(g)}$
 (c) $6 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow 4 \text{FeCl}_3(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$
 (d) $\text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{S(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$
- 19.58** Utilizando los datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre de Gibbs de cada una de las siguientes reacciones. En cada caso indique si la reacción es espontánea bajo condiciones estándar.
- (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HCl(g)}$
 (b) $\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{MgO(s)} + 2 \text{HCl(g)}$
 (c) $2 \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
 (d) $2 \text{NOCl(g)} \longrightarrow 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g})$
- 19.59** El ciclohexano (C_6H_{12}) es un hidrocarburo líquido a temperatura ambiente. (a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O(l)}$. (b) Sin utilizar datos termodinámicos, prediga si el ΔG° de esta reacción es más negativo o menos negativo que ΔH° .

- 19.60** El dióxido de azufre reacciona con óxido de estroncio de la siguiente forma:

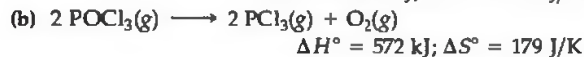
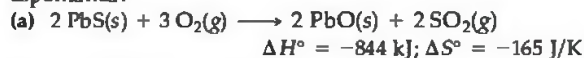


(a) Sin utilizar datos termodinámicos, prediga si ΔG° para esta reacción es más o menos negativo que ΔH° . (b) Si sólo tuviera información sobre la entalpía estándar de esta reacción, ¿cómo le haría para estimar el valor de ΔG° a 298 K, utilizando datos del apéndice C correspondientes a otras sustancias?

- 19.61** Clasifique cada una de las siguientes reacciones según los cuatro tipos posibles que resumimos en la tabla 19.4:



- 19.62** A partir de los valores dados para ΔH° y ΔS° , calcule ΔG° para cada una de las siguientes reacciones a 298 K. Si la reacción no es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K, ¿a qué temperatura (si la hay) la reacción sería espontánea?



- 19.63** Una reacción en particular es espontánea a 450 K. El cambio de entalpía para la reacción es +34.5 kJ. ¿Qué concluye sobre el signo y la magnitud de ΔS para la reacción?

- 19.64** Cierta reacción no es espontánea a -25°C . El cambio de entropía de la reacción es 95 J/K. ¿Qué puede concluir sobre el signo y magnitud de ΔH ?

- 19.65** Para una reacción en particular, $\Delta H = -32 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -98 \text{ J/K}$. Suponga que ΔH y ΔS no varían con la temperatura. (a) ¿A qué temperatura la reacción tendrá un $\Delta G = 0$? (b) Si T aumenta en el inciso (a), ¿la reacción será espontánea o no espontánea?

- 19.66** Las reacciones en las que una sustancia se descompone perdiendo CO se conocen como reacciones de *descarbonilación*. La descarbonilación del ácido acético procede de la siguiente forma:



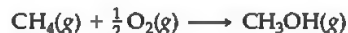
Utilizando los datos del apéndice C, calcule la temperatura mínima a la que este proceso será espontáneo bajo condiciones estándar. Suponga que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura.

- 19.67** Considere la siguiente reacción entre los óxidos de nitrógeno:



(a) Utilice los datos del apéndice C para predecir cómo varía el ΔG° de la reacción cuando aumenta la temperatura. (b) Calcule ΔG° a 800 K, suponiendo que ΔH° y ΔS° no cambian con la temperatura. Bajo condiciones estándar, ¿la reacción es espontánea a 800 K? (c) Calcule ΔG° a 1000 K. ¿La reacción es espontánea bajo condiciones estándar a esta temperatura?

- 19.68** El metanol (CH_3OH) puede prepararse por la oxidación controlada del metano:



(a) Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔH° y ΔS° en esta reacción. (b) ¿Cómo espera que varíe el ΔG° de la reacción con un aumento de temperatura? (c) Calcule ΔG° a 298 K. Bajo condiciones estándar, ¿la reacción es espontánea a esta temperatura? (d) ¿Hay alguna temperatura a la que la reacción estaría en equilibrio bajo condiciones estándar y que sea lo suficientemente baja para que los compuestos involucrados puedan ser estables?

- [19.69]** (a) Utilice los datos del apéndice C para estimar el punto de ebullición del benceno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$. (b) Utilice una fuente de referencia, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, para encontrar el punto de ebullición experimental del benceno. ¿Cómo explica cualquier desviación entre su respuesta al inciso (a) y el valor experimental?

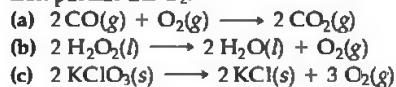
- [19.70]** (a) Utilizando los datos del apéndice C, estime la temperatura a la que el cambio de energía libre de la transformación de $\text{I}_2(\text{s})$ en $\text{I}_2(\text{g})$ es cero. ¿Qué suposiciones debe hacer para llegar a este estimado? (b) Utilice una fuente de referencia, como WebElements (www.webelements.com), para encontrar los puntos de fusión y ebullición experimentales del I_2 . (c) ¿Cuál de los valores del inciso (b) se acerca al valor que obtuvo en el inciso (a)?, ¿puede explicar por qué es esto?

- 19.71** El acetileno gaseoso, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$, se utiliza en soldaduras. (a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión del acetileno gaseoso en $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. (b) ¿Cuánto calor se produce al quemar 1 mol de C_2H_2 bajo condiciones estándar si tanto los reactivos como los productos se llevan a los 298 K? (c) ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse bajo condiciones estándar por esta reacción?

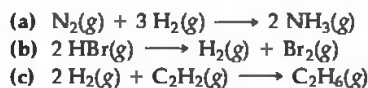
- 19.72** (a) ¿Cuánto calor se produce al quemar 1 mol de etano (C_2H_6) bajo condiciones estándar si los reactivos y productos se llevan a 298 K, y se forma $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$? (b) ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede realizar este sistema bajo condiciones estándar?

Energía libre y equilibrio

- 19.73** Explique de manera cualitativa cómo cambia el ΔG en cada una de las siguientes reacciones conforme aumenta la presión parcial del O_2 :



- 19.74** Indique si ΔG aumenta, disminuye o no cambia cuando la presión parcial del H_2 aumenta en cada una de las siguientes reacciones:



- 19.75** Considere la reacción $2 \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. (a) Utilizando los datos del apéndice C, calcule ΔG° a 298 K. (b) Calcule ΔG a 298 K si las presiones parciales del NO_2 y del N_2O_4 son 0.40 y 1.60 atm, respectivamente.

19.76 Considere la reacción $6 \text{H}_2(\text{g}) + \text{P}_4(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{PH}_3(\text{g})$. (a) Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔG° a 298 K. (b) Calcule ΔG a 298 K si la mezcla de reacción consiste en H_2 de 8.0 atm, P_4 de 0.050 atm y PH_3 de 0.22 atm.

19.77 Utilice los datos del apéndice C para calcular la constante de equilibrio, K , a 298 K para cada una de las siguientes reacciones:

- (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
 (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 (c) $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$

19.78 Escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule el valor de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones a 298 K, utilizando los datos del apéndice C:

- (a) $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaOH}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 (b) $2 \text{HBr}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$
 (c) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

19.79 Considere la descomposición del carbonato de calcio:



A partir de los datos del apéndice C, calcule la presión de equilibrio del CO_2 a (a) 298 K y (b) 1100 K.

19.80 Considere la siguiente reacción:



Utilice los datos del apéndice C para calcular la presión de equilibrio del CO_2 en el sistema a (a) 400 °C y (b) 180 °C.

19.81 El valor de K_a correspondiente al ácido nitroso (HNO_2) a 25 °C aparece en el apéndice D. (a) Escriba la ecuación química para el equilibrio que corresponde a K_a . (b) Utilizando el valor de K_a , calcule ΔG° para la disociación de ácido nitroso en disolución acuosa. (c) ¿Cuál es el valor de ΔG en el equilibrio? (d) ¿Cuál es el valor de ΔG cuando $[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{NO}_2^-] = 6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{HNO}_2] = 0.20 \text{ M}$?

19.82 La K_b de la metilamina (CH_3NH_2) a 25 °C aparece en el apéndice D. (a) Escriba la ecuación química para el equilibrio que corresponde a K_b . (b) Utilizando el valor de K_b , calcule ΔG° para el equilibrio del inciso (a). (c) ¿Cuál es el valor de ΔG en el equilibrio? (d) ¿Cuál es el valor de ΔG cuando $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = [\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0.120 \text{ M}$?

EJERCICIOS ADICIONALES

19.83 Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. Si es falsa, corríjala. (a) La factibilidad de producir NH_3 a partir de N_2 y H_2 depende completamente del valor de ΔH para el proceso $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$. (b) La reacción de $\text{Na}(\text{s})$ con $\text{Cl}_2(\text{g})$ para formar $\text{NaCl}(\text{s})$ es un proceso espontáneo. (c) Los procesos espontáneos pueden en principio ser conducidos a la reversibilidad. (d) Los procesos espontáneos en general requieren que se realice trabajo para forzarlos a avanzar. (e) Los procesos espontáneos son aquellos que son exotérmicos y que dan lugar a un mayor grado de orden en el sistema.

19.84 Para cada uno de los siguientes procesos, indique si espera que los signos de ΔS y ΔH sean positivos, negativos o aproximadamente cero. (a) Un sólido se sublima. (b) La temperatura de una muestra de $\text{Co}(\text{s})$ es disminuida de 60 a 25 °C. (c) El alcohol etílico se evapora de un matraz. (d) Una molécula diatómica se disocia en átomos. (e) Se quema una pieza de carbón para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

19.85 La reacción $2 \text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{MgO}(\text{s})$ es altamente espontánea y tiene un valor negativo de ΔS° . La segunda ley de la termodinámica establece que en cualquier proceso espontáneo siempre hay un aumento en la entropía del universo. ¿Hay inconsistencia entre la reacción anterior y la segunda ley?

19.86 El nitrato de amonio se disuelve espontáneamente y endotérmicamente en agua a temperatura ambiente. ¿Qué puede deducir sobre el signo de ΔS para este proceso de disolución?

[19.87] La regla de Trouton establece que para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normales, la entropía molar estándar de vaporización es de aproximadamente 88 J/mol·K. (a) Estime el punto de ebullición normal del bromo, Br_2 , determinando $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ para el Br_2 a partir de los datos del apéndice C. Asuma que el $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ permanece constante con la temperatura y que cumple la regla de Trouton. (b) Busque el punto de ebullición normal del Br_2 en un manual de química o en el sitio WebElements (www.webelements.com).

[19.88] Para la mayoría de los compuestos que aparecen en el apéndice C, el valor de ΔG_f° es más positivo (o menos negativo) que el valor de ΔH_f° . (a) Explique esta observación, utilizando como ejemplos al $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{CCl}_4(\text{l})$ y $\text{KNO}_3(\text{s})$. (b) Una excepción a esta observación es el $\text{CO}(\text{g})$. Explique la tendencia en los valores de ΔH_f° y ΔG_f° para esta molécula.

19.89 Considere las tres reacciones siguientes:

- (i) $\text{Ti}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}_4(\text{g})$
 (ii) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CCl}_4(\text{g}) + 6 \text{HCl}(\text{g})$
 (iii) $\text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{BaCO}_3(\text{s})$

(a) Para cada una de las reacciones, utilice los datos del apéndice C para calcular ΔH° , ΔG° y ΔS° a 25 °C. (b) ¿Cuáles de estas reacciones son espontáneas bajo condiciones estándar a 25 °C? (c) Para cada una de las reacciones, prediga la forma en que el cambio en la energía libre varía con un aumento de temperatura.

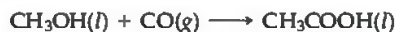
19.90 Utilizando los datos del apéndice C y dadas las presiones listadas, calcule el ΔG para cada una de las siguientes reacciones:

- (a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
 $P_{\text{N}_2} = 2.6 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 5.9 \text{ atm}$, $P_{\text{NH}_3} = 1.2 \text{ atm}$
 (b) $2 \text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2 \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $P_{\text{N}_2\text{H}_4} = P_{\text{NO}_2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$, $P_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ atm}$,
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3 \text{ atm}$
 (c) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$
 $P_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0.5 \text{ atm}$, $P_{\text{N}_2} = 1.5 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 2.5 \text{ atm}$

19.91 (a) Para cada una de las siguientes reacciones, prediga el signo de ΔH° y ΔS° y explique brevemente cómo estos factores determinan la magnitud de K . (b) De acuerdo con sus conocimientos de química general, prediga cuál de estas reacciones tendrá una $K > 0$. (c) En cada caso indique si K debe aumentar o disminuir con un aumento de temperatura.

- (i) $2 \text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{MgO}(\text{s})$
 (ii) $2 \text{KI}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{K}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$
 (iii) $\text{Na}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Na}(\text{g})$
 (iv) $2 \text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightleftharpoons 4 \text{V}(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g})$

- 19.92** El ácido acético puede producirse combinando metanol con monóxido de carbono, un ejemplo de una reacción de *carbónilación*:



- (a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 25 °C. (b) Industrialmente esta reacción se lleva a cabo a temperaturas por arriba de los 25 °C. ¿Un aumento de temperatura producirá un aumento o una disminución en la fracción molar del ácido acético en el equilibrio?, ¿por qué se utilizan temperaturas elevadas? (c) ¿A qué temperatura esta reacción tiene una constante de equilibrio igual a 1? (Puede asumir que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura, y puede ignorar cualquier cambio de fase que pudiera ocurrir).
- 19.93** La oxidación de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en el tejido corporal produce CO_2 y H_2O . En contraste, la descomposición anaeróbica, la cual ocurre durante la fermentación, produce etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y CO_2 . (a) Utilizando los datos del apéndice C, compare las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones:
- $$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s) + 6 \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 6 \text{CO}_2(g) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$$
- $$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s) \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 2 \text{CO}_2(g)$$
- (b) Compare el trabajo máximo que puede obtenerse de estos procesos bajo condiciones estándar.
- [19.94]** La conversión de gas natural, el cual es principalmente metano, en productos que contienen dos o más átomos de carbono, como el etano (C_2H_6), es un proceso químico industrial muy importante. En principio, el metano puede convertirse en etano e hidrógeno:
- $$2 \text{CH}_4(g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g) + \text{H}_2(g)$$
- En la práctica, esta reacción se realiza en presencia de oxígeno:
- $$2 \text{CH}_4(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$$
- (a) Utilizando los datos del apéndice C, calcule la K para estas reacciones a 25 y 500 °C. (b) ¿La diferencia en ΔG° de las dos reacciones se debe principalmente al término de entalpía (ΔH) o al término de entropía ($-\Delta S$)? (c) Explique cómo las reacciones anteriores son un ejemplo sobre cómo impulsar una reacción no espontánea, como explicamos en el recuadro “La química y la vida” de la sección 19.7. (d) La reacción de CH_4 y O_2 para formar C_2H_6 y H_2O debe realizarse con cuidado para evitar una reacción competitiva. ¿Cuál es la reacción competitiva más probable?
- [19.95]** Las células utilizan la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP) como una fuente de energía (Figura 19.20). La conversión de ATP en ADP tiene un cambio de energía libre estándar de -30.5 kJ/mol . Si toda la energía libre del metabolismo de glucosa,
- $$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s) + 6 \text{O}_2(g) \longrightarrow 6 \text{CO}_2(g) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$$
- se utiliza en la conversión de ADP en ATP, ¿cuántos moles de ATP pueden producirse por cada mol de glucosa?

- [19.96]** La concentración del ion potasio en el plasma sanguíneo es de aproximadamente $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, mientras que la concentración en el fluido de las células musculares es mucho mayor (0.15 M). El plasma y el fluido intracelular están separados por la membrana celular, la cual suponemos permeable sólo para el K^+ . (a) ¿Cuál es el ΔG para la transferencia de 1 mol de K^+ desde el plasma sanguíneo hasta el fluido celular a la temperatura corporal de 37 °C? (b) ¿Cuál es la cantidad mínima de trabajo que debe utilizarse para transferir este K^+ ?

- [19.97]** La relación entre la temperatura de una reacción, su cambio de entalpía estándar y la constante de equilibrio a esa temperatura puede expresarse como en la siguiente ecuación lineal:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constante}$$

- (a) Explique cómo se puede utilizar esta ecuación para determinar experimentalmente ΔH° a partir de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas. (b) Deduzca la ecuación anterior, utilizando las relaciones dadas en este capítulo. ¿A qué es igual la constante?
- [19.98]** Una forma de deducir la ecuación 19.3 depende de la observación de que a T constante, el número de formas, W , de arreglar m partículas de un gas ideal en un volumen V es proporcional al volumen elevado a la potencia m :

$$W \propto V^m$$

- Utilice esta relación y la relación de Boltzmann entre la entropía y el número de arreglos (Ecuación 19.5) para deducir la ecuación para el cambio de entropía para la expansión o compresión isotérmica de n moles de un gas ideal.
- [19.99]** Cerca del 86% de la energía eléctrica mundial se produce mediante turbinas de vapor, una forma de máquina de calor. En su análisis de una máquina de calor ideal, Sadi Carnot concluyó que la eficiencia máxima posible está definida por el trabajo total que puede realizar la máquina, dividido entre la cantidad de calor disponible para hacer el trabajo (por ejemplo, a partir de vapor caliente producido por la combustión de un combustible como carbón o metano). Esta eficiencia está dada por la relación $(T_{\text{elevada}} - T_{\text{baja}})/T_{\text{elevada}}$, donde T_{elevada} es la temperatura del calor que entra en la máquina y T_{baja} es la del calor que libera la máquina. (a) ¿Cuál es la eficiencia máxima posible de una máquina de calor que funciona entre una temperatura de entrada de 700 K y una temperatura de salida de 288 K? (b) ¿Por qué es importante que las plantas de energía eléctricas se ubiquen cerca de cuerpos de agua relativamente fríos? (c) ¿Bajo qué condiciones podría funcionar una máquina de calor con un 100% de eficiencia o aproximado? (d) Con frecuencia se dice que si la energía de combustión de un combustible como el metano fuera capturada en una celda de combustible eléctrica, en lugar de quemarlo en una máquina de calor, una fracción más grande de la energía podría generar trabajo útil. Haga un dibujo cualitativo como el de la figura 5.10 que ilustre el hecho de que, en principio, la ruta de la celda de combustible produciría más trabajo útil que la ruta de la máquina de calor a partir de la combustión del metano.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 19.100** La mayoría de los líquidos siguen la regla de Trouton, la cual establece que la entropía molar de vaporización se encuentra en el intervalo de $88 \pm 5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Los puntos de ebullición normales y las entalpías de vaporización de varios líquidos orgánicos son los siguientes:

Sustancia	Punto de ebullición normal (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	56.1	29.1
Éter dimetílico, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-24.8	21.5
Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.4	38.6
Octano, C_8H_{18}	125.6	34.4
Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	115.3	35.1

(a) Calcule ΔS_{vap} para cada uno de los líquidos. ¿Todos los líquidos cumplen a la ley de Trouton? (b) Con respecto a las fuerzas intermoleculares (Sección 11.2), ¿puede explicar cualesquier excepciones a la regla? (c) ¿Esperaría que el agua cumpliera la regla de Trouton? Utilizando los datos del apéndice B, compruebe la precisión de su conclusión. (d) El clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) hierve a 131.8°C . Utilice la regla de Trouton para estimar el ΔH_{vap} de esta sustancia.

19.101 Considere la polimerización del etileno en polietileno. [Sección 12.6](#) (a) ¿Qué predeciría con respecto al signo del cambio de entropía durante la polimerización (ΔS_{polim})? Explique su razonamiento. (b) La polimerización del etileno es un proceso espontáneo a temperatura ambiente. ¿Qué concluye sobre el cambio de entalpía durante la polimerización (ΔH_{polim})? (c) Utilice las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4) para estimar el valor de ΔH_{polim} por monómero de etileno adicionado. (d) El polietileno es un *polímero de adición*. En comparación, el Nylon 66 es un *polímero de condensación*. ¿Cómo esperaría que fuera el ΔS_{polim} de un polímero de condensación comparado con el de un polímero de adición? Explique su respuesta.

19.102 En la cinética química, la *entropía de activación* es el cambio de entropía del proceso en el que los reactivos alcanzan el complejo activado. La entropía de activación de los procesos bimoleculares por lo general es negativa. Explique esta observación con respecto a la figura 14.15.

19.103 En el capítulo 18, “Química ambiental”, explicamos los siguientes procesos. Estime si la entropía del sistema aumenta o disminuye durante cada proceso: (a) la fotodisociación del $\text{O}_2(\text{g})$, (b) la formación de ozono a partir de moléculas de oxígeno y átomos de oxígeno, (c) la difusión de CFCs en la estratosfera, (d) la desalinización del agua por ósmosis inversa.

19.104 El disulfuro de carbono (CS_2) es una sustancia tóxica, altamente inflamable. Los siguientes datos termodinámicos están disponibles para el $\text{CS}_2(\text{l})$ y $\text{CS}_2(\text{g})$ a 298 K :

	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$
$\text{CS}_2(\text{l})$	89.7	65.3
$\text{CS}_2(\text{g})$	117.4	67.2

(a) Represente la estructura de Lewis para la molécula. ¿Qué predice para el orden de enlace de los enlaces $\text{C}-\text{S}$? (b) Utilice el método RPECV para predecir la estructura de la molécula CS_2 . (c) El CS_2 líquido arde en O_2 en una flama azul, y forma $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{SO}_2(\text{g})$. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (d) Utilizando los datos de la tabla anterior y los del apéndice C, calcule ΔH° y ΔG° para la reacción del inciso (c). ¿La reacción es exotérmica?, ¿es espontánea a 298 K ? (e) Utilice los datos de la tabla anterior para calcular ΔS° a 298 K para la evaporación de $\text{CS}_2(\text{l})$. ¿El signo de ΔS° es el que esperaría para una evaporación? (f) Utilizando los datos de la tabla anterior y su respuesta al inciso (e), estime el punto de ebullición del $\text{CS}_2(\text{l})$. ¿Predeciría que la sustancia será un líquido o un gas a 298 K y 1 atm ?

[19.105] Los siguientes datos comparan las entalpías estándar y las energías libres de formación de algunas sustancias iónicas cristalinas y disoluciones acuosas de las sustancias:

Sustancia	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$
$\text{AgNO}_3(\text{s})$	-124.4	-33.4
$\text{AgNO}_3(\text{ac})$	-101.7	-34.2
$\text{MgSO}_4(\text{s})$	-1283.7	-1169.6
$\text{MgSO}_4(\text{ac})$	-1374.8	-1198.4

(a) Escriba la reacción de formación para el $\text{AgNO}_3(\text{s})$. De acuerdo con esta reacción, ¿esperaría que la entropía del sistema aumentara o disminuiría después de la formación del $\text{AgNO}_3(\text{s})$? (b) Utilice el ΔH_f° y ΔG_f° del $\text{AgNO}_3(\text{s})$ para determinar el cambio de entropía después de la formación de la sustancia. ¿Su respuesta es consistente con su razonamiento en el inciso (a)? (c) ¿La disolución de AgNO_3 en agua es un proceso endotérmico o exotérmico?, ¿y la disolución de MgSO_4 en agua? (d) Tanto para el AgNO_3 como para el MgSO_4 , utilice los datos para calcular el cambio de entropía cuando el sólido se disuelve en agua. (e) Explique los resultados del inciso (d) con respecto al material presentado en este capítulo y en el segundo recuadro de “Un panorama detallado” de la sección 13.5.

[19.106] Considere el siguiente equilibrio:



Los datos termodinámicos de estos gases están dados en el apéndice C. Puede asumir que el ΔH° y ΔS° no se modifican con la temperatura. (a) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio contendrá cantidades iguales de los dos gases? (b) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio con una presión total de 1 atm contendrá dos veces más de NO_2 que de N_2O_4 ? (c) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio con una presión total de 10 atm contendrá dos veces más de NO_2 que de N_2O_4 ? (d) Explique los resultados de los incisos (b) y (c) utilizando el principio de Le Châtelier. [Sección 15.7](#)

[19.107] La reacción



es la base de un método sugerido para eliminar el SO_2 de los gases de chimeneas de las plantas eléctricas. La energía libre estándar de cada sustancia aparece en el apéndice C. (a) ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción a 298 K ? (b) En principio, ¿esta reacción es un método factible para eliminar el SO_2 ? (c) Si $P_{\text{SO}_2} = P_{\text{H}_2\text{S}}$ y la presión de vapor del agua es 25 torr , calcule la presión de equilibrio del SO_2 en el sistema a 298 K . (d) ¿Esperaría que el proceso fuera más o menos eficaz a temperaturas más elevadas?

19.108 Cuando la mayoría de los polímeros elastoméricos se estiran (por ejemplo, una liga de hule), las moléculas se vuelven más ordenadas, como se ilustra aquí:



Suponga que estira una liga de hule. (a) ¿Espera que la entropía del sistema aumente o disminuya? (b) ¿Si la liga se estirara isotérmicamente, se necesitaría absorber o emitir calor para mantener la temperatura constante?

CAPÍTULO 20

ELECTROQUÍMICA



UNA VARIEDAD DE BATERÍAS
de tamaños, composición
y voltajes diferentes.

A CONTINUACIÓN...

- | | |
|--|--|
| <p>20.1 Estados de oxidación y reacciones de oxidación-reducción
Explicaremos brevemente los estados de oxidación y las reacciones de oxidación-reducción (redox).</p> <p>20.2 Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción
Aprenderemos a balancear las ecuaciones redox mediante el método de medias-reacciones.</p> <p>20.3 Celdas voltaicas
Luego consideraremos las <i>celdas voltaicas</i>, las cuales producen electricidad a partir de reacciones redox espontáneas. En estas celdas, los electrodos sólidos funcionan como las superficies en las cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. El electrodo en donde ocurre la oxidación es el <i>ánodo</i> y el electrodo en donde ocurre la reducción es el <i>cátodo</i>.</p> <p>20.4 FEM de celda bajo condiciones estándar
Veremos que una de las características importantes de la celda voltaica es su <i>fem</i>, o voltaje, que es la diferencia de potenciales eléctricos entre los dos electrodos. Los potenciales de los electrodos se tabulan para la reducción de medias-reacciones bajo condiciones estándar (<i>potenciales de reducción estándar</i>). Se utilizan para calcular los voltajes de las celdas, para determinar las fuerzas relativas de los agentes oxidantes y agentes reductores y para predecir si una reacción redox en particular es espontánea.</p> | <p>20.5 Energía libre y reacciones de oxidación-reducción
Relacionaremos la energía libre de Gibbs, ΔG°, con la fem de una celda electroquímica.</p> <p>20.6 FEM de celda bajo condiciones no estándar
Podemos calcular el voltaje de las celdas que funcionan bajo condiciones no estándar mediante los voltajes estándar y de la ecuación de Nernst.</p> <p>20.7 Baterías y celdas de combustible
Describiremos las baterías y las celdas de combustible, las cuales son fuentes de energía comercialmente importantes, que se basan en reacciones electroquímicas.</p> <p>20.8 Corrosión
Luego, explicaremos la <i>corrosión</i>, un proceso electroquímico espontáneo donde intervienen los metales.</p> <p>20.9 Electrólisis
Por último, nos enfocaremos en las reacciones redox no espontáneas y explicaremos las <i>celdas electrolíticas</i>, las cuales utilizan la electricidad para llevar a cabo las reacciones químicas.</p> |
|--|--|

ESTAMOS RODEADOS POR UNA SORPRENDENTE COLECCIÓN de mecanismos electrónicos portátiles como teléfonos celulares, reproductores portátiles de música, computadoras portátiles y dispositivos para juegos. Sin embargo, en ausencia de baterías, todos los mecanismos inalámbricos electrónicos actuales no serían

más que un peso extra. Por lo tanto, se han desarrollado una variedad de baterías de tamaños, composiciones y voltajes diferentes, como se puede apreciar en la fotografía que da inicio al capítulo. En la actualidad se llevan a cabo grandes investigaciones para el desarrollo de nuevas baterías con más energía, capacidad de recarga más rápida, más ligeras y a menor precio. Por ejemplo, en un esfuerzo para desarrollar una batería que dure lo suficiente para un día completo de funcionamiento, los fabricantes de baterías intentan aumentar su capacidad sin incrementar su masa. En el centro de dicho desarrollo está la utilización de reacciones de oxidación-reducción (redox), las cuales son las reacciones químicas que dan energía a las baterías.

Las reacciones de oxidación-reducción se encuentran entre las reacciones químicas más comunes e importantes. Están relacionadas con el funcionamiento de las baterías y de una gran variedad de procesos naturales importantes, como la corrosión del hierro,

el oscurecimiento de los alimentos y la respiración de los animales. Como vimos en el capítulo 4, la *oxidación* se refiere a la pérdida de electrones y la *reducción* se refiere a la ganancia de electrones. ∞ (Sección 4.4) Entonces, las reacciones de oxidación-reducción ocurren cuando se transfieren los electrones de un átomo que se oxida a un átomo que se reduce.

Los ejemplos de reacciones de oxidación-reducción que citamos en esta introducción son procesos espontáneos. También podemos utilizar energía eléctrica para originar que ocurran ciertas reacciones de oxidación-reducción no espontáneas. Un ejemplo común es la galvanoplastia (electrodeposición), en la cual las capas de un metal se cubren una a otra mediante la aplicación de un voltaje. La **electroquímica** es el estudio de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. Incluye el estudio tanto de los procesos espontáneos como los no espontáneos.

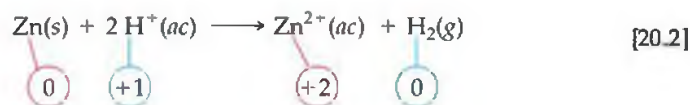
20.1 ESTADOS DE OXIDACIÓN Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

¿Cómo determinamos si una reacción química dada es una reacción de oxidación-reducción? Podemos hacerlo si hacemos el seguimiento de los *números de oxidación* (estados de oxidación) de todos los elementos involucrados en la reacción. ∞ (Sección 4.4) Este proceso identifica si algún elemento cambia de estado de oxidación. Por ejemplo, considere la reacción que ocurre cuando el zinc metálico se adiciona a un ácido fuerte (Figura 20.1 ▼):



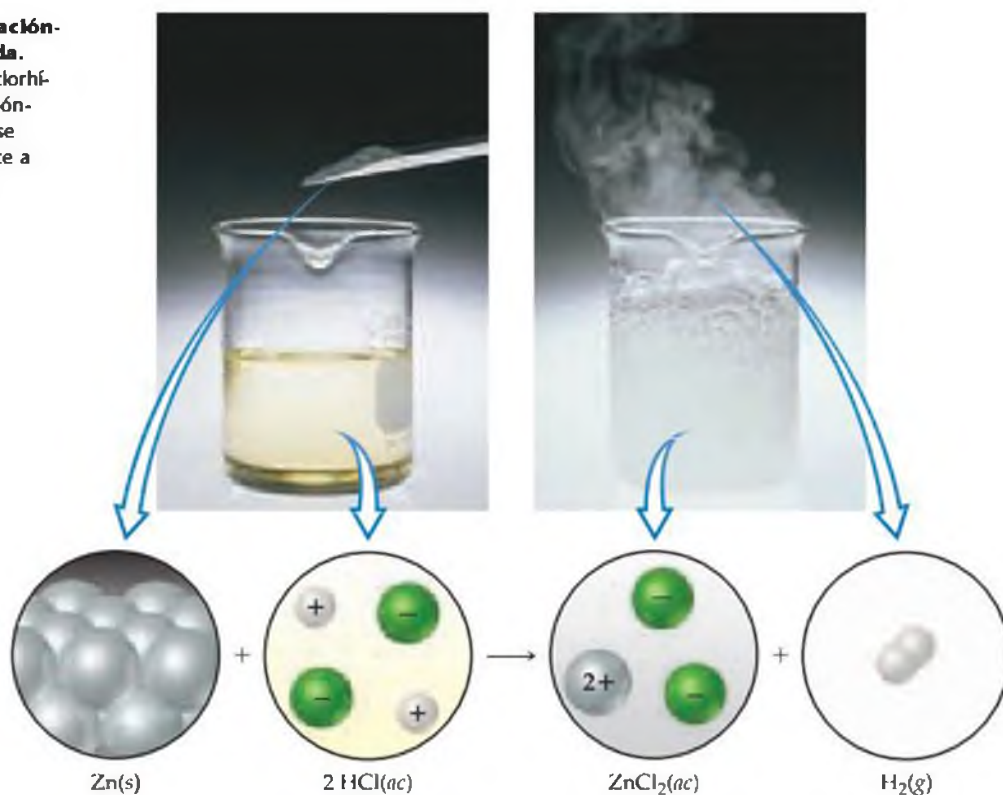
La reacción procede de manera espontánea y produce energía en forma de calor.

La ecuación química para esta reacción se puede escribir como



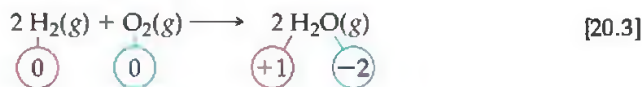
► Figura 20.1 Reacción de oxidación-reducción en una disolución ácida.

La adición de zinc metálico al ácido clorhídrico origina una reacción de oxidación-reducción espontánea: el metal zinc se oxida a $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ y el $\text{H}^+(\text{ac})$ se reduce a $\text{H}_2(\text{g})$, lo cual produce un burbujeo vigoroso.



Al escribir el número de oxidación de cada elemento arriba o debajo de la ecuación, podemos ver de qué manera cambian los números de oxidación. El número de oxidación del Zn cambia de 0 a +2, y el del H cambia de +1 a 0. Así, ésta es una reacción de oxidación-reducción. Los electrones se transfieren desde los átomos de zinc hasta los iones de hidrógeno y, por lo tanto, el Zn se oxida y el H^+ se reduce.

En una reacción como la de la ecuación 20.2, ocurre una transferencia clara de electrones. El zinc pierde electrones como $Zn(s)$ mientras se convierte en $Zn^{2+}(ac)$ y el hidrógeno gana electrones como $H^+(ac)$ mientras se convierte en $H_2(g)$. Sin embargo, en algunas reacciones cambian los números de oxidación, pero no podemos indicar que cualquier sustancia literalmente gana o pierde electrones. Por ejemplo, considere la combustión del hidrógeno gas:



En esta reacción, el hidrógeno se oxida del estado de oxidación 0 a +1 y el oxígeno se reduce del estado de oxidación 0 a -2. Por lo tanto, la ecuación 20.3 es una reacción de oxidación-reducción. Sin embargo, el agua no es una sustancia iónica y por lo tanto no existe una transferencia completa de electrones del hidrógeno al oxígeno al formarse agua. Por lo tanto, utilizar estados de oxidación representa una forma apropiada de "contabilidad", pero generalmente no se debe igualar el estado de oxidación de un átomo con su carga real en un compuesto químico. [∞ \(Sección 8.5 "Un panorama detallado: Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales"\)](#)

PIÉNSELO UN POCO

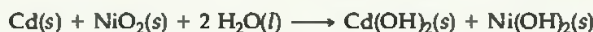
¿Cuáles son los números o estados de oxidación, de los elementos del ion nitrito, NO_2^- ?

En cualquier reacción de oxidación-reducción, debe ocurrir tanto la oxidación como la reducción. En otras palabras, si una sustancia se oxida, entonces otra se reduce: los electrones deben ir formalmente de un lugar a otro. La sustancia que hace posible que otra se oxide se llama **agente oxidante** o el **oxidante**. El agente oxidante elimina los electrones de otra sustancia y los toma para sí mismo; así, el agente oxidante se reduce a sí mismo. De manera similar, un **agente reductor** o **reductor**, es una sustancia que cede electrones y, por consiguiente, ocasiona que otra sustancia se reduzca. Por lo tanto el agente reductor se oxida durante el proceso. En la ecuación 20.2, $H^+(ac)$ es el agente oxidante y $Zn(s)$ es el agente reductor.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.1

Identificación de los agentes oxidantes y reductores

La batería de níquel-cadmio (nicad), una "celda seca" utilizada en los dispositivos que funcionan mediante baterías, utiliza la siguiente reacción redox para generar electricidad:

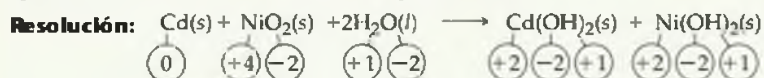


Identifique las sustancias que se oxidan y las que se reducen, e indique cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una ecuación de oxidación-reducción y se nos pide identificar la sustancia que se oxida y la que se reduce y que identifiquemos una como agente oxidante y a otra como agente reductor.

Estrategia: Primero, asignamos estados o números de oxidación, a todos los átomos en la reacción y determinamos los elementos que cambian el estado de oxidación. Segundo, aplicamos las definiciones de oxidación y de reducción.

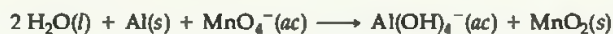


El Cd incrementa su estado de oxidación de 0 a +2 y el Ni disminuye de +4 a +2. Debido a que el átomo de Cd aumenta su estado de oxidación, se oxida (pierde electrones) y por lo

tanto actúa como agente reductor. El átomo de Ni disminuye su estado de oxidación cuando el NiO_2 se convierte en Ni(OH)_2 . De esta manera, el NiO_2 se reduce (gana electrones) y por lo tanto actúa como agente oxidante.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Identifique los agentes oxidante y reductor en la reacción de oxidación-reducción:



Respuesta: El $\text{Al}(s)$ es el agente reductor; el $\text{MnO}_4^-(ac)$ es el agente oxidante.

20.2 BALANCEO DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Cada vez que se balancea una ecuación química, es necesario seguir a la ley de la conservación de la masa: la cantidad de cada elemento debe ser la misma en ambos lados de la ecuación (los átomos no se crean ni se destruyen en ninguna reacción química). Al balancear una reacción de oxidación-reducción, existe un requerimiento adicional: es necesario balancear la pérdida y ganancia de electrones. En otras palabras, si una sustancia pierde cierto número de electrones durante una reacción, entonces otra sustancia debe ganar el mismo número de ellos (los electrones no se crean ni se destruyen en ninguna reacción química).

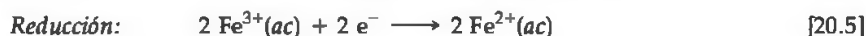
En muchas reacciones químicas sencillas, como la ecuación 20.2, el balanceo de la ecuación se realiza de manera “automática”; podemos balancear la ecuación sin considerar de manera explícita la transferencia de electrones. Sin embargo, muchas reacciones de oxidación-reducción son más complejas que la ecuación 20.2 y no se pueden balancear fácilmente sin considerar el número de electrones que se pierden o se ganan durante la reacción. En esta sección analizaremos el método de las medias-reacciones (o semirreacciones), que es un procedimiento sistemático para balancear las ecuaciones de oxidación-reducción.

Medias-reacciones

Aunque la oxidación y la reducción deben llevarse a cabo de manera simultánea, con frecuencia es conveniente considerarlas como procesos separados. Por ejemplo, la oxidación de Sn^{2+} mediante Fe^{3+} :



se puede considerar como dos procesos: (1) la oxidación de Sn^{2+} (Ecuación 20.4) y (2) la reducción de Fe^{3+} (Ecuación 20.5):



Observe que los electrones aparecen como productos en el proceso de oxidación, mientras que los electrones aparecen como reactivos en el proceso de reducción.

Las ecuaciones que muestran sólo reducción u oxidación, como las ecuaciones 20.4 y 20.5, se conocen como **medias-reacciones**. En la reacción de oxidación-reducción general, el número de electrones que se pierden en la media-reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones que se ganan en la media-reacción de reducción. Cuando se cumple esta condición y cada media-reacción está balanceada, los electrones de ambos lados se cancelan cuando las dos medias-reacciones se juntan para obtener una ecuación general de oxidación-reducción balanceada.

Balanceo de ecuaciones por el método de las medias-reacciones

El uso de las medias-reacciones proporciona un método general para balancear las ecuaciones de oxidación-reducción. Por lo general iniciamos con una “estructura” de la ecuación iónica que muestra sólo las sustancias que experimentan una oxidación

o una reducción. En tales casos, por lo general no es necesario asignar números de oxidación a menos que no estemos seguros de que la reacción realmente involucra una oxidación-reducción. Veremos que con frecuencia el H^+ (para disoluciones ácidas), el OH^- (para disoluciones básicas) y el H_2O intervienen como reactivos o productos en reacciones de oxidación-reducción. A menos que el H^+ , el OH^- o el H_2O se oxiden o se reduzcan, no aparecen en la estructura de la ecuación. Sin embargo, su presencia se puede deducir durante el transcurso del balanceo de la ecuación.

Para balancear una reacción redox que se lleva a cabo en una disolución ácida acuosa, el procedimiento es el siguiente:

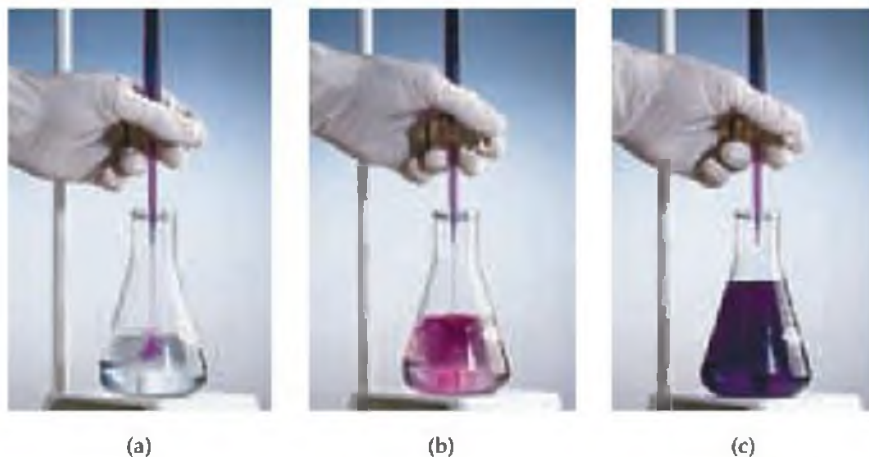
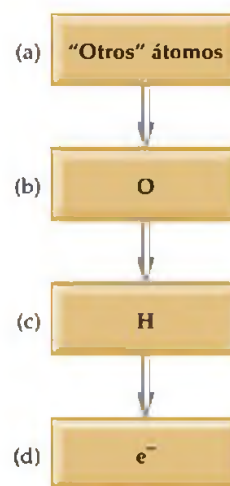
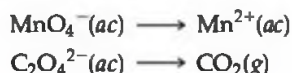
1. Divida la ecuación en dos medias-reacciones, una para la oxidación y otra para la reducción.
2. Balancee cada media-reacción.
 - (a) Primero, balancee los elementos que no son H y O.
 - (b) Después, balancee los átomos de O añadiendo H_2O conforme sea necesario.
 - (c) Luego, balancee los átomos de H añadiendo H^+ conforme sea necesario.
 - (d) Por último, balancee la carga añadiendo e^- conforme sea necesario.
3. Si es necesario, multiplique las medias-reacciones por enteros, de manera que el número de los electrones que se pierdan en una media-reacción sea igual al número de electrones que se ganen en la otra.
4. Sume las dos medias-reacciones y, si es posible, simplificar mediante la cancelación de las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación combinada.
5. Compruebe que los átomos y las cargas estén balanceadas.

Como ejemplo, consideremos la reacción entre el ion permanganato (MnO_4^-) y el ion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) en una disolución ácida acuosa. Cuando el MnO_4^- se agrega a una disolución acidificada de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, el color púrpura intenso del ion MnO_4^- se desvanece, como muestra la figura 20.2 ▽. Se forman burbujas de CO_2 y la disolución adquiere el color rosa pálido del Mn^{2+} . Por lo tanto podemos escribir una estructura de la ecuación de la siguiente forma



Los experimentos muestran que se consume H^+ y se produce H_2O en la reacción. Veremos que su participación en la reacción se deduce durante el balanceo de la ecuación.

Para completar y balancear la ecuación, primero escribimos las dos medias-reacciones (etapa 1). Una media-reacción debe tener Mn en ambos lados de la flecha y la otra debe tener C en ambos lados de la flecha:



◀ **Figura 20.2 Titulación de una disolución ácida de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con $\text{KMnO}_4(ac)$.** (a) A medida que se adiciona de la bureta hacia el matraz de reacción, el MnO_4^- de color púrpura intenso se reduce con rapidez al Mn^{2+} extremadamente rosa pálido por el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. (b) Una vez que se consume todo el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en el matraz, cualquier MnO_4^- adicionado al matraz retiene su color púrpura y el punto final corresponde al color púrpura más tenue discernible en la disolución. (c) Después del punto final la disolución en el matraz adquiere un color púrpura intenso debido al exceso de MnO_4^- .

A continuación completamos y balanceamos cada media-reacción. Primero, balanceamos todos los átomos excepto H y O (etapa 2a). En la media-reacción del permanganato ya tenemos un átomo de manganeso en cada lado de la ecuación y no debemos hacer nada más. En la media-reacción del oxalato debemos adicionar un coeficiente 2 a la derecha para balancear los dos carbonos de la izquierda.



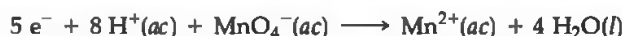
A continuación balanceamos el O (etapa 2b). La media-reacción del permanganato tiene cuatro oxígenos a la izquierda y ninguno a la derecha: por lo tanto, se necesitan cuatro moléculas de H_2O como producto para balancear los cuatro átomos de oxígeno del MnO_4^- :



Los ocho átomos de hidrógeno ahora en los productos se deben balancear mediante la adición de 8H^+ a los reactivos (etapa 2c):

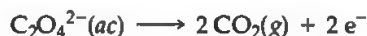


Ahora existen números iguales de cada tipo de átomo en los dos lados de la ecuación, pero todavía falta balancear las cargas. La carga total de los reactivos es $8(1+) + (1-) = 7+$, y la de los productos es $(2+) + 4(0) = 2+$. Para balancear la carga, debemos agregar cinco electrones del lado de los reactivos (etapa 3d).



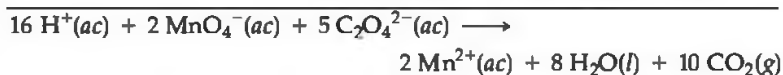
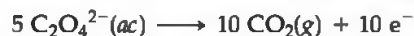
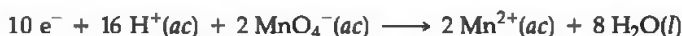
Podemos verificar nuestro resultado por medio de los estados de oxidación. En esta media-reacción, el Mn va de un estado de oxidación +7 en el MnO_4^- al estado de oxidación +2 en el Mn^{2+} . Por lo tanto cada átomo de Mn gana cinco electrones, de acuerdo con la media-reacción balanceada.

Ahora que la media-reacción del permanganato está balanceada, revisemos la media-reacción del oxalato. En la etapa 2a ya balanceamos los átomos de C y de O. Podemos balancear la carga (etapa 2d) mediante la adición de dos electrones a los productos.



Podemos comprobar este resultado mediante los estados de oxidación. El carbono va de un estado de oxidación +3 en el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a un estado de oxidación +4 en el CO_2 . Así, cada átomo de C pierde un electrón, y por lo tanto los dos átomos de C en el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pierden dos electrones, de acuerdo con nuestra media-reacción balanceada.

Ahora es necesario multiplicar cada media-reacción por un entero apropiado, de manera que el número de electrones ganados en una media-reacción sea igual al número de electrones que se pierden en la otra (etapa 3). Debemos multiplicar la media-reacción del MnO_4^- por 2 y la media-reacción del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ por 5, de modo que aparezca el mismo número de electrones (10) en ambas ecuaciones:



La ecuación balanceada es la suma de las medias-reacciones balanceadas (etapa 4). Observe que los electrones en los lados del reactivo y del producto en la ecuación se cancelan entre sí.

Podemos comprobar la ecuación balanceada contando los átomos y las cargas (etapa 5): existen 16 H, 2 Mn, 28 O, 10 C y la carga neta de $4+$ en cada lado de la ecuación, lo que confirma que la ecuación está bien balanceada.

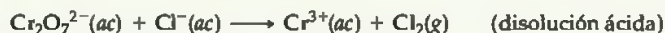


PIÉNSELO UN POCO

Si la ecuación de una reacción redox está balanceada, ¿aparecerán electrones libres en la ecuación, ya sea como reactivos o como productos?

EJERCICIO RESUELTO 20.2 Balanceo de una ecuación de oxidación-reducción en una disolución ácida

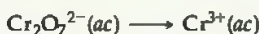
Complete y balancee esta ecuación mediante el método de las medias-reacciones:

**SOLUCIÓN**

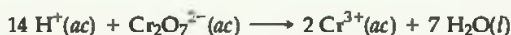
Análisis: Tenemos una ecuación (estructura) incompleta y no balanceada para una reacción de oxidación-reducción que ocurre en una disolución ácida y se nos pide completarla y balancearla.

Estrategia: Utilizamos el procedimiento de media-reacción que acabamos de aprender.

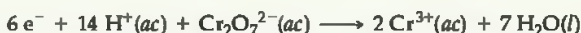
Resolución: Etapa 1: Dividimos la ecuación en dos medias-reacciones



Etapa 2: Balanceamos cada media-reacción. En la primera media-reacción la presencia de un $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ entre los reactivos requiere dos Cr^{3+} entre los productos. Los siete átomos de oxígeno del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se balancean mediante la adición de siete moléculas de H_2O a los productos. Después se balancean los 14 átomos de hidrógeno de 7 H_2O mediante la adición de 14 H^+ a los reactivos:



Luego balanceamos la carga añadiendo electrones del lado izquierdo de la ecuación de tal manera que la carga total sea la misma en ambos lados:

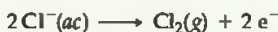


Podemos verificar este resultado si revisamos los cambios en el estado de oxidación. Cada átomo de cromo va de +6 a +3, ganando tres electrones, y por lo tanto los dos átomos de Cr en el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ganan seis electrones, de acuerdo con la media-reacción.

En la segunda media-reacción, se requieren dos Cl^- para balancear un Cl_2 :

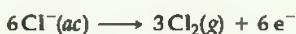


Agregamos dos electrones del lado derecho para lograr el balance de carga:

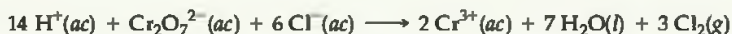


Este resultado concuerda con los cambios de los estados de oxidación. Cada átomo de cloro va de -1 a 0, perdiendo un electrón, y por lo tanto los dos átomos de cloro pierden dos electrones.

Etapa 3: Igualamos el número de electrones transferidos en las dos medias-reacciones. Para hacerlo, multiplicamos por 3 el Cl de la media-reacción, de manera que el número de electrones ganados en la media-reacción de Cr (6) sea igual al número perdido en la media-reacción de Cl, lo que permite a los electrones cancelarse cuando se suman las medias-reacciones:



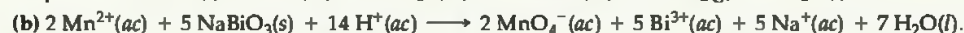
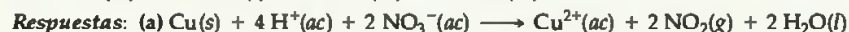
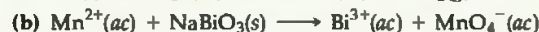
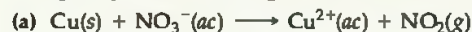
Etapa 4: Las ecuaciones se suman para dar la ecuación balanceada:



Etapa 5: Tenemos el mismo número de átomos de cada tipo en los dos lados de la ecuación (14 H, 2 Cr, 7 O, 6 Cl). Además, la carga es la misma en los dos lados (6+). Entonces, la ecuación está balanceada.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Complete y balancee las siguientes ecuaciones mediante el método de medias-reacciones. Ambas reacciones ocurren en disolución ácida.



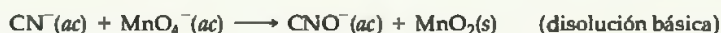
Balanceo de ecuaciones para las reacciones que se llevan a cabo en una disolución básica

Si una reacción de oxidación-reducción se lleva a cabo en una disolución básica, la ecuación se debe completar con OH^- y H_2O en lugar de H^+ y H_2O . Una forma de balancear estas reacciones es balancear inicialmente las medias-reacciones como si se llevaran a cabo en disolución ácida. Luego, contar los H^+ de cada media-reacción y adicionar el mismo número de OH^- a cada lado de la media-reacción. De esta forma la reacción continúa balanceada en masa debido a que se adiciona lo mismo

en ambos lados. En esencia, lo que se hace es “neutralizar” los protones para formar agua ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$) del lado que contiene H^+ , y el otro lado termina con el OH^- . Las moléculas de agua resultantes pueden cancelarse según corresponda. Este procedimiento se ilustra en el Ejercicio resuelto 20.3.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.3 | Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción en una disolución básica

Complete y balancee la siguiente ecuación para una reacción de oxidación-reducción que se lleva a cabo en una disolución básica:

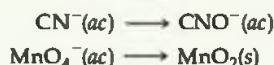


SOLUCIÓN

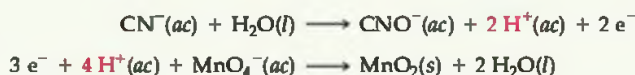
Análisis: Contamos con una ecuación incompleta que corresponde a una reacción de oxidación-reducción básica y se nos pide balancearla.

Estrategia: Realizamos las primeras etapas como si se tratara de una reacción que se lleva a cabo en disolución ácida. Luego agregamos el número apropiado de iones de OH^- a cada lado de la ecuación, combinando H^+ con OH^- para formar H_2O . Completamos el proceso simplificando la ecuación.

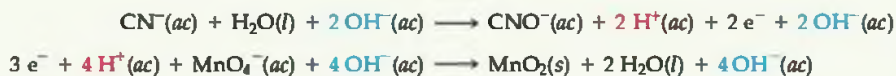
Resolución: **Etapas 1:** Escribimos las medias-reacciones incompletas y no balanceadas:



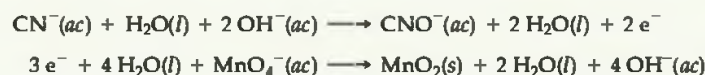
Etapas 2: Balanceamos cada media-reacción como si se llevara a cabo en una disolución ácida. Los iones H^+ están en rojo para mayor claridad:



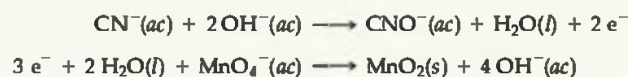
Ahora necesitamos tomar en cuenta que la reacción se lleva a cabo en una disolución básica, adicionando OH^- a ambos lados de las medias-reacciones para neutralizar el H^+ . Los iones OH^- aparecen en azul para mayor énfasis.



Ahora “neutralizamos” H^+ y OH^- mediante la formación de H_2O , cuando se encuentran del mismo lado de ambas medias-reacciones:

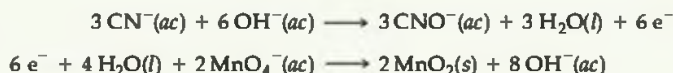


Luego cancelamos las moléculas de agua que aparecen como reactivos y como productos:



Las dos medias-reacciones ya están balanceadas. Puede contabilizar los átomos y la carga global.

Etapas 3: Ahora multiplicamos la media-reacción de cianuro por 3, lo cual dará 6 electrones del lado del producto; y multiplicamos la media-reacción de permanganato por 2, lo cual dará 6 electrones del lado del reactivo:



Etapas 4: Ahora podemos sumar las dos medias-reacciones y simplificar mediante la cancelación de las especies que aparecen como reactivos y como productos:

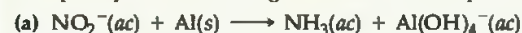


Etapas 5: Verificamos que los átomos y las cargas estén balanceados.

Hay 3 C, 3 N, 2 H, 9 O, 2 Mn y una carga 5− en ambos lados de la ecuación.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Complete y balancee las siguientes ecuaciones para las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en una disolución básica:



Respuestas: (a) $\text{NO}_2^-(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{ac}) + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{ac})$

(b) $2\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 6\text{ClO}^-(\text{ac}) \longrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

20.3 CELDAS VOLTAICAS

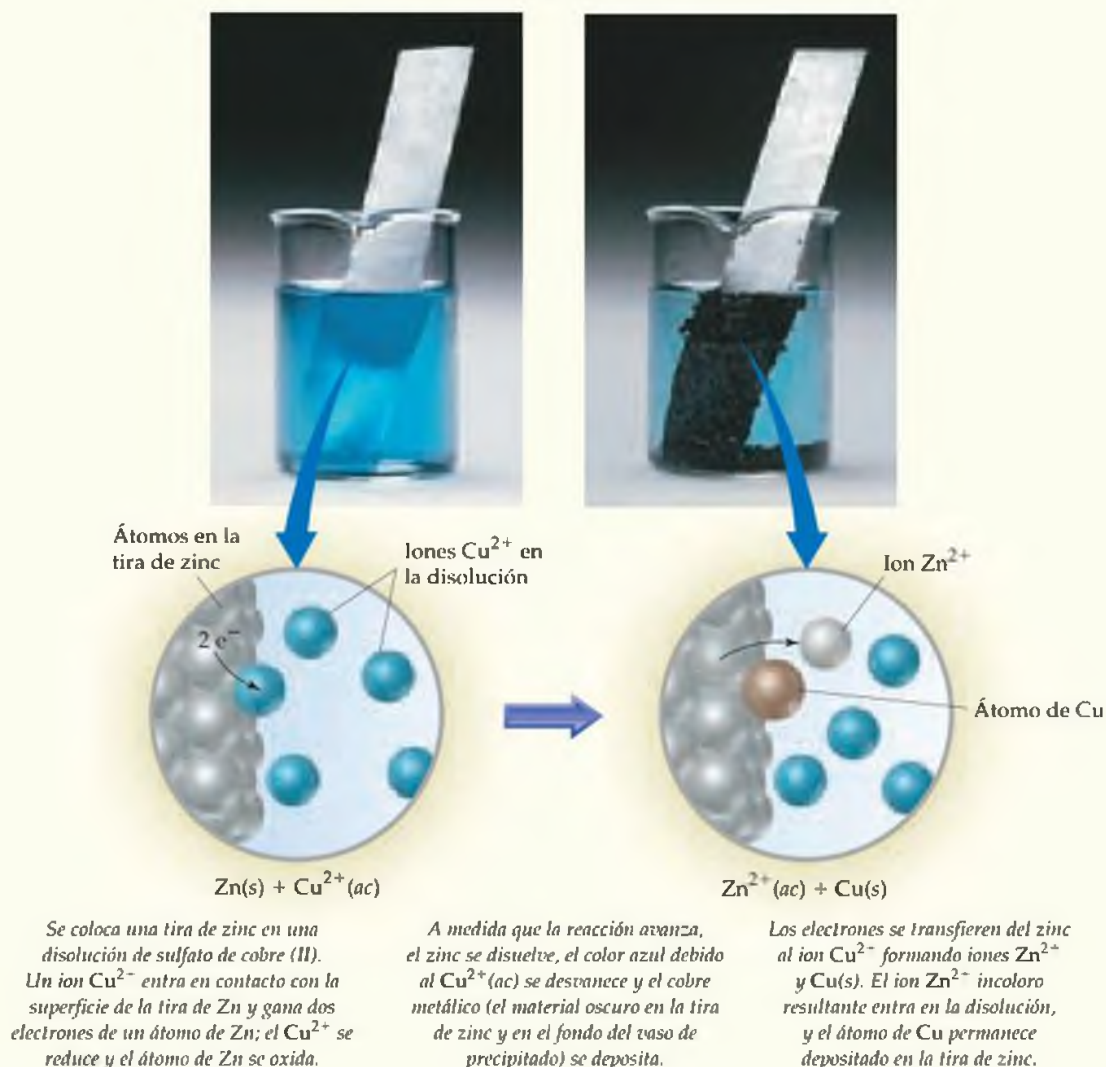
La energía liberada en una reacción de oxidación-reducción espontánea puede utilizarse para generar energía eléctrica. Esta tarea se lleva a cabo a través de una **celda voltaica** (o **galvánica**), un dispositivo en el cual la transferencia de electrones se lleva a cabo mediante una ruta externa, en lugar de hacerlo directamente entre los reactivos.

Tal reacción espontánea ocurre cuando se coloca una tira de zinc en contacto con una disolución que tiene Cu^{2+} . Al llevarse a cabo la reacción, el color azul de los iones $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ se desvanece y el cobre metálico se deposita en el zinc. Al mismo tiempo, el zinc comienza a disolverse. Estas transformaciones aparecen en la figura 20.3 ♥ y se resumen mediante la ecuación:



REACCIÓN ESPONTÁNEA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Un punto de vista a nivel atómico de la forma en que los electrones se transfieren en una reacción de oxidación-reducción espontánea.



▲ **Figura 20.3** Reacción espontánea de oxidación-reducción.



▲ **Figura 20.4** Una celda voltaica basada en la reacción de la ecuación 20.7. El compartimiento de la izquierda contiene CuSO_4 1 M y un electrodo de cobre. El de la derecha contiene ZnSO_4 1 M y un electrodo de zinc. Las disoluciones están conectadas mediante un disco de vidrio poroso, el cual permite el contacto entre las dos disoluciones. Los electrodos de metal están conectados a través de un voltímetro, el cual registra el potencial de la celda, 1.10 V.

La figura 20.4 ◀ muestra una celda voltaica que utiliza la reacción de oxidación-reducción entre Zn y Cu^{2+} dada en la ecuación 20.7. Aunque el conjunto de material que aparece en la figura 20.4 es más complejo que el de la figura 20.3, la reacción es la misma en ambos casos. La diferencia importante es que el Zn metálico y el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ no están en contacto directo en la celda voltaica. En su lugar, el Zn metálico está en contacto con el $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ en un compartimiento de la celda, y el metal Cu está en contacto con el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ en otro compartimiento. Como consecuencia, la reducción del Cu^{2+} sólo puede ocurrir mediante un flujo de electrones a través de un circuito externo, es decir, el cable que conecta a las tiras de Zn y Cu. En otras palabras, al separar físicamente la media-celda de la reducción de una reacción de oxidación-reducción de la media-celda de oxidación, creamos un flujo de electrones a través de un circuito externo. El flujo de electrones puede utilizarse para llevar a cabo el trabajo eléctrico.

Los dos metales sólidos que están conectados mediante el circuito externo se llaman *electrodos*. Por definición, el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama **ánodo**; el electrodo en el cual ocurre la reducción se llama **cátodo**.* Los electrodos pueden estar hechos de materiales que participan en la reacción, como en el presente ejemplo. En el transcurso de la reacción el electrodo de Zn desaparecerá de manera gradual y el electrodo de cobre ganará masa. De manera más común, los electrodos están hechos de un material conductor, como el platino o el grafito, que no pierden o ganan masa durante la reacción pero que funciona como una superficie a la cual se transfieren los electrones.

Cada uno de los compartimientos de una celda voltaica se conoce como *media-celda* (o *semi-celda*). Una media-celda es el sitio de la media-reacción de oxidación y el otro es el sitio de la media-reacción de reducción. En el ejemplo presente el Zn se oxida y el Cu^{2+} se reduce:



Los electrones están disponibles una vez que el zinc metálico se oxida en el ánodo, luego fluyen a través del circuito externo al cátodo, en donde se consumen al reducirse el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$. Como el Zn(s) se oxida en la celda, el electrodo de zinc pierde masa y la concentración de la disolución de Zn^{2+} aumenta mientras la celda se encuentra en funcionamiento. De manera similar, el electrodo de Cu gana masa y la disolución de Cu^{2+} se vuelve menos concentrada al reducirse el Cu^{2+} a Cu(s).

Para que una celda voltaica funcione, las disoluciones de las dos medias-celdas deben permanecer eléctricamente neutras. Al oxidarse el Zn en el compartimiento del ánodo, los iones Zn^{2+} entran a la disolución. De esta manera, debe haber algún medio para que los iones positivos migren hacia fuera del compartimiento del ánodo y los iones negativos migren hacia dentro del compartimiento para mantener la disolución eléctricamente neutra. De manera similar, la reducción de Cu^{2+} en el cátodo elimina la carga positiva de la disolución, dejando un exceso de carga negativa en esa media-celda. Entonces, los iones positivos deben migrar hacia dentro del compartimiento y los iones negativos deben migrar hacia fuera. De hecho, no ocurrirá flujo de electrones medible entre los electrodos a menos que se proporcione un medio para que los iones migren a través de la disolución desde uno de los compartimientos de los electrodos hacia el otro, y de esta manera completar el circuito.

En la figura 20.4, un disco de vidrio poroso que separa a los dos compartimientos permite una migración de iones que mantiene la neutralidad eléctrica de las disoluciones. En la figura 20.5 ◀, un *punto salino* funciona para este propósito. Un punto salino consiste de un tubo en forma de U que contiene una disolución electrolítica, como $\text{NaNO}_3(\text{ac})$, cuyos iones no reaccionan con otros iones en la celda o con los materiales de los electrodos. Con frecuencia el electrolito se incorpora a una pasta o gel de



▲ **Figura 20.5** Una celda voltaica que utiliza un punto salino para completar el circuito eléctrico.

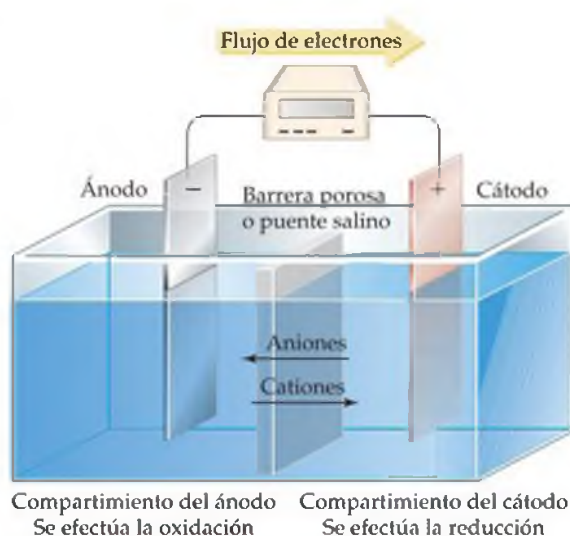
*Para ayudar a recordar estas definiciones, observe que ánodo y oxidación comienzan con una vocal, y que cátodo y reducción comienzan con una consonante.

manera que la disolución electrolítica no se derrame cuando se invierte el tubo en forma de U. Al llevarse a cabo la oxidación y la reducción en los electrodos, los iones del puente salino migran para neutralizar la carga en los compartimientos de la celda. Cualquiera que sea el medio para permitir que los iones migren entre las medias celdas, los aniones siempre migran a través del ánodo y los cationes a través del cátodo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué los aniones en un puente salino migran hacia el ánodo?

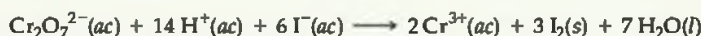
La figura 20.6 resume las relaciones entre el ánodo, el cátodo, el proceso químico que ocurre en una celda voltaica, la dirección de la migración de los iones en la disolución y el movimiento de los electrones entre los electrodos y el circuito externo. En especial, observe que *en cualquier celda voltaica los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo*. Debido a que la carga negativa de los electrones fluye desde el ánodo hacia el cátodo, el ánodo en una celda voltaica se identifica con un signo negativo y el cátodo con un signo positivo; podemos visualizar a los electrones como si fueran atraídos hacia el cátodo positivo desde el ánodo negativo a través del circuito externo.



▲ **Figura 20.6** Resumen de la terminología utilizada para describir las celdas voltaicas. La oxidación se efectúa en el ánodo; la reducción se efectúa en el cátodo. Los electrones fluyen de manera espontánea desde el ánodo negativo hacia el cátodo positivo. El movimiento de los iones en la disolución completa el circuito eléctrico. Los aniones se mueven hacia el ánodo, mientras que los cationes se mueven hacia el cátodo. Los compartimientos de la celda pueden separarse mediante una barrera de vidrio poroso (como en la figura 20.4) o mediante un puente salino (como en la figura 20.5).

EJERCICIO RESUELTO 20.4 Descripción de una celda voltaica

La reacción de oxidación-reducción



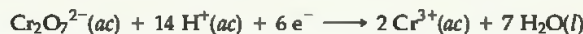
es espontánea. Una disolución que contiene $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y H_2SO_4 se vierte en un vaso de precipitados, y una disolución de KI se vierte en otro. Se utiliza un puente salino para comunicar los vasos. En cada disolución se suspende un conductor metálico (como una lámina de platino), que no reacciona con ninguna de las disoluciones y los dos conductores se conectan mediante alambres a través de un voltímetro o de algún otro dispositivo para detectar una corriente eléctrica. La celda voltaica resultante genera una corriente eléctrica. Indique la reacción que se efectúa en el ánodo, la reacción en el cátodo, la dirección de la migración de los electrones, la dirección de la migración del ion y los signos de los electrodos.

SOLUCIÓN

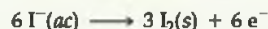
Análisis: Tenemos la ecuación de la reacción espontánea que se lleva a cabo en una celda voltaica y una descripción de la forma en que se construye la celda. Se nos pide que escribamos las medias-reacciones que se efectúan en el ánodo y en el cátodo, así como las direcciones de los movimientos de los electrones y de los iones y los signos de los electrodos.

Estrategia: El primer paso es dividir la ecuación química en medias-reacciones, de manera que podamos identificar los procesos de oxidación y de reducción. Luego utilizamos las definiciones de ánodo y de cátodo y la demás terminología resumida en la figura 20.6.

Resolución: En una media-reacción, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac})$ se convierte en $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$. Si iniciamos con estos iones y luego completamos el balanceo de la media-reacción, tenemos



En la otra media-reacción, el $\text{I}^-(\text{ac})$ se convierte en $\text{I}_2(\text{s})$:

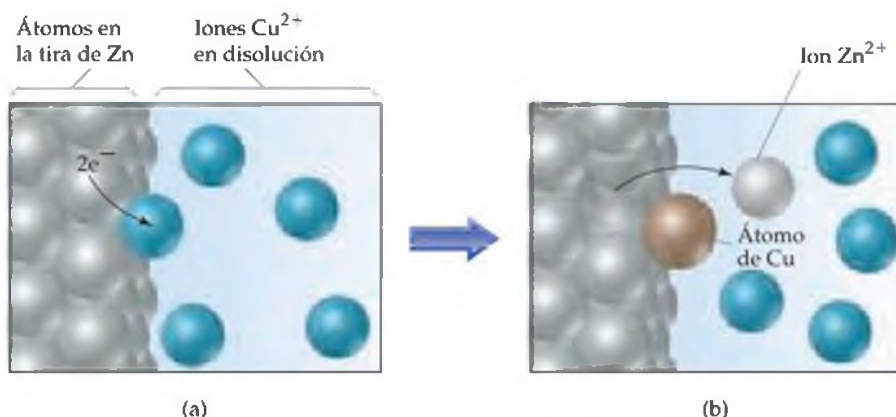


Ahora podemos utilizar el resumen de la figura 20.6 para ayudarnos a describir la celda voltaica. La primera media-reacción corresponde al proceso de reducción (electrones del lado del reactivo de la ecuación). Por definición, el proceso de reducción se efectúa en el cátodo. La segunda media-reacción corresponde al proceso de oxidación (los electrones del lado del producto de la ecuación), la cual se efectúa en el ánodo.

Los iones I^- son la fuente de electrones y los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aceptan electrones. Por lo tanto, los electrones fluyen a través de un circuito externo desde el electrodo inmerso en la disolución KI (el ánodo) hacia el electrodo inmerso en la disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ (el cátodo). Los electrodos mismos no reaccionan de ninguna manera; simplemente proporcionan un medio para transferir electrones desde o hacia las disoluciones. Los cationes se mueven a través de las disoluciones hacia el cátodo y los aniones se mueven hacia el ánodo. El ánodo (desde el cual se mueven los electrones) es el electrodo negativo y el cátodo (hacia el cual se mueven los electrones) es el electrodo positivo.

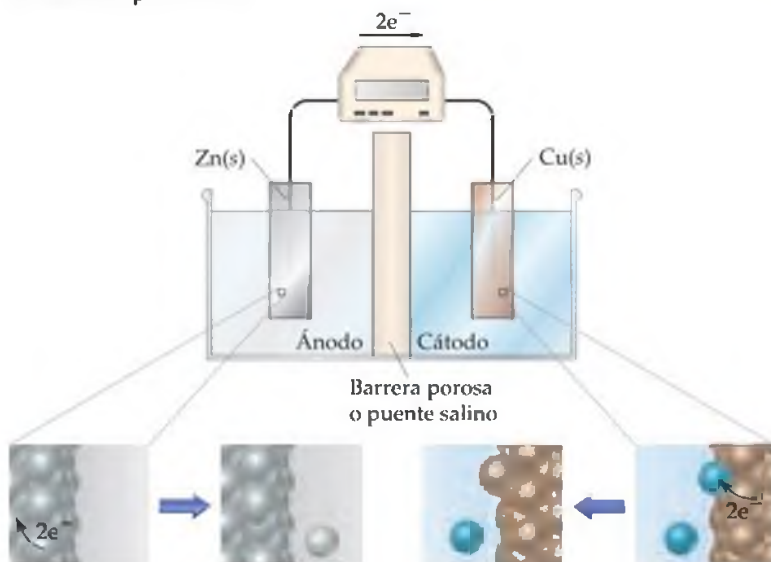
▼ **Figura 20.7 Descripción en el nivel atómico de la reacción $\text{Zn(s)}\text{-Cu}^{2+}(\text{ac})$.**

Las moléculas de agua y los aniones de la disolución no se muestran. (a) Un ion Cu^{2+} entra en contacto con la superficie de la tira de Zn y gana dos electrones de un átomo de Zn; el ion Cu^{2+} se reduce y el átomo de Zn se oxida. (b) El ion Zn^{2+} resultante entra en la disolución y el átomo de Cu permanece depositado en la tira.



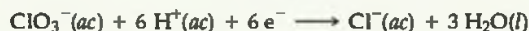
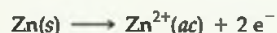
▼ **Figura 20.8 Descripción en el nivel atómico de la celda voltaica de la figura 20.5.**

En el ánodo un átomo de Zn pierde dos electrones y se convierte en un ion Zn^{2+} ; el átomo de Zn se oxida. Los electrones viajan a través del circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo un ion Cu^{2+} gana los dos electrones y forma un átomo de Cu; el ion Cu^{2+} se reduce. Los iones migran a través de la barrera porosa para mantener el balance de carga entre los compartimientos.



EJERCICIO DE PRÁCTICA

Las dos medias-reacciones en una celda voltaica son



(a) Indique cuál reacción se efectúa en el ánodo y cuál en el cátodo. (b) ¿Cuál electrodo se consume en la reacción de la celda? (c) ¿Cuál electrodo es positivo?

Respuestas: (a) La primera reacción se efectúa en el ánodo y la segunda reacción se efectúa en el cátodo. (b) El ánodo (Zn) se consume en la reacción de la celda. (c) El cátodo es positivo.

Punto de vista molecular de los procesos de electrodos

Para comprender mejor la relación entre las celdas voltaicas y las reacciones espontáneas de oxidación-reducción, veamos lo que sucede a nivel atómico o molecular. El proceso real involucrado en la transferencia de electrones es bastante complejo; sin embargo, podemos aprender mucho analizando estos procesos en una forma simplificada.

Considere la reacción espontánea entre el Zn(s) y el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$, en la cual el Zn(s) se oxida a $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ y el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ se reduce a Cu(s) , como muestra la

figura 20.3. La figura 20.7 ◀ muestra un diagrama esquemático de estos procesos en el nivel atómico. Podemos visualizar un ion Cu^{2+} que entra en contacto con la tira de metal Zn, como aparece en la figura 20.7(a). Dos electrones se transfieren de un átomo de Zn al ion Cu^{2+} , lo que produce un ion Zn^{2+} y un átomo de Cu. El ion Zn^{2+} migra de la disolución acuosa mientras que el átomo de Cu permanece depositado en la tira de metal. [Figura 20.7(b)]. A medida que la reacción avanza, se produce cada vez más Cu(s) y desaparece el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué le sucede a los átomos de Zn en la superficie al perder electrones?

La celda voltaica de la figura 20.5 se basa también en la oxidación del Zn(s) y la reducción de $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$. Sin embargo, en este caso los electrones no se transfieren de manera directa de una especie reactiva a la otra. Como muestra la figura 20.8 ◀, un átomo de Zn en la superficie del ánodo “pierde” dos electrones y se convierte en un ion $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ en el compartimiento del ánodo. Es posible visualizar a los dos electrones viajando a través del alambre del ánodo hacia el cátodo. En la superficie del cátodo, un ion Cu^{2+} de la disolución gana los dos electrones para formar un átomo de Cu, el cual se deposita en el cátodo.

La reacción de oxidación-reducción entre el Zn y el Cu^{2+} es espontánea sin importar si reaccionan directamente o en compartimientos separados de una celda voltaica. En cada caso la reacción general es la misma, sólo la ruta mediante la cual los electrones se transfieren del átomo Zn al ion Cu^{2+} es diferente.

20.4 FEM DE CELDA BAJO CONDICIONES ESTÁNDAR

¿Por qué los electrones se transfieren de manera espontánea de un átomo de Zn a un ion Cu^{2+} , ya sea de manera directa como en la reacción de la figura 20.3 o a través de un circuito externo como en la celda voltaica de la figura 20.4? En un sentido simple, podemos comparar el flujo de electrones con el flujo de agua en una cascada (Figura 20.9 ►). El agua fluye de manera espontánea sobre la cascada debido a la diferencia en la energía potencial entre la parte superior de la cascada y el flujo de abajo. (Sección 5.1) De manera similar, los electrones fluyen desde el ánodo de una celda voltaica hacia el cátodo debido a la diferencia en la energía potencial. La energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo y fluyen de manera espontánea a través del circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo. Es decir, los electrones fluyen de manera espontánea hacia el electrodo con el potencial eléctrico más positivo.

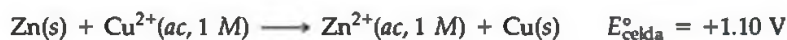
La diferencia en la energía potencial por carga eléctrica (la *diferencia de potencial*) entre dos electrodos se mide en unidades de voltaje. Un volt (V) es la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 joule (J) de energía a una carga de 1 coulomb (C).

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

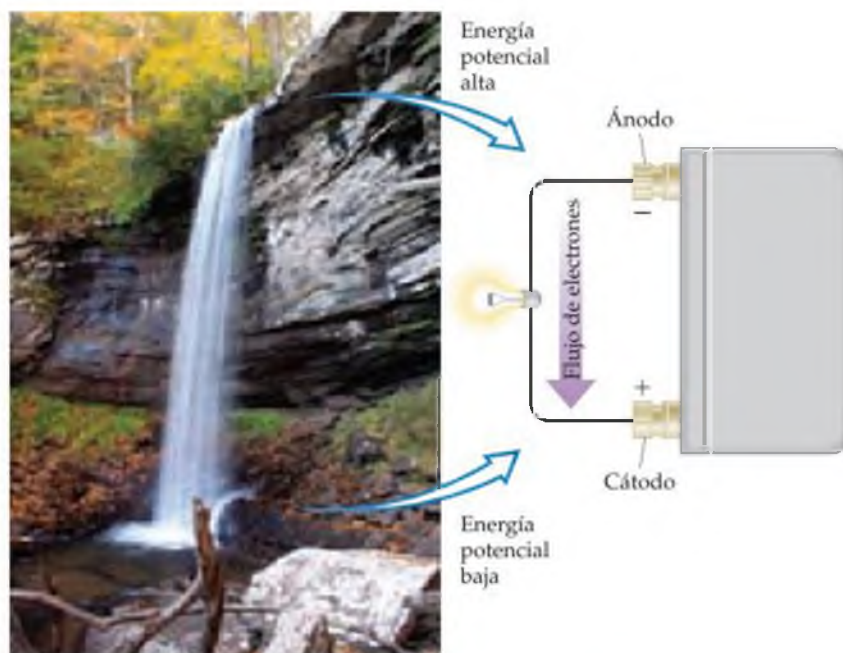
Recuerde que un electrón tiene una carga de $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$. (Sección 2.2)

La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda voltaica proporciona la fuerza impulsora que empuja a los electrones a través del circuito externo. Por lo tanto, a esta diferencia de potencial se le llama **fuerza electromotriz** ("que provoca el movimiento de electrones"), o **fem**. A la fem de una celda, designada como E_{celda} , se le llama **potencial de celda**. Debido a que E_{celda} se mide en volts, con frecuencia se suele hacer referencia a ella como *voltaje de celda*. En el caso de cualquier reacción de celda que se lleva a cabo de manera espontánea, como la de una celda voltaica, el potencial de la celda será *positivo*.

La fem de una celda voltaica en particular depende de las reacciones específicas que ocurren en el cátodo y en el ánodo, las concentraciones de los reactivos y de los productos, y la temperatura, la cual se asumirá a 25°C a menos que se indique lo contrario. En esta sección nos enfocaremos en las celdas que funcionan a 25°C bajo *condiciones estándar*. Recuerde que en la sección 19.5 vimos que las condiciones estándar incluyen concentraciones 1 M para los reactivos y los productos en la disolución y 1 atm de presión para aquellos que son gases (Tabla 19.3). Bajo condiciones estándar a la fem se le llama **fem estándar**, o **potencial de celda estándar**, y se designa como E_{celda}° . Por ejemplo, en el caso de la celda voltaica Zn-Cu de la figura 20.5, el potencial de celda estándar a 25°C es $+1.10 \text{ V}$.



Recuerde que el superíndice ° indica condiciones de estado estándar. (Sección 5.7)



▲ **Figura 20.9 Analogía del agua con el flujo de electrones.** El flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo de una celda voltaica se puede comparar con el flujo de agua sobre una cascada. El agua fluye a través de la cascada debido a que su energía potencial es menor en el fondo de la cascada que en la parte superior. De manera similar, si existe una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo de una celda voltaica, los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo para disminuir su energía potencial.

PIÉNSELO UN POCO

Si el potencial de celda estándar es $+0.85 \text{ V}$ a 25°C , ¿la reacción de oxidación-reducción de la celda es espontánea?

Potenciales de reducción estándar (media-celda)

La fem, o potencial de celda, de una celda voltaica, E_{celda}° , depende del cátodo y del ánodo en particular de las medias-celdas involucradas. En principio, es posible tabular los potenciales de celda estándar para todas las combinaciones posibles de cátodo/ánodo. Sin embargo, no es necesario llevar cabo esta ardua tarea. En vez de eso, podemos asignar un potencial estándar a cada media-celda individual y luego utilizar los potenciales de media-celda para determinar E_{celda}° .

El potencial de celda es la diferencia entre dos potenciales de electrodos, uno asociado con el cátodo y el otro asociado con el ánodo. Por convención, el potencial asociado con cada electrodo se elige para ser el potencial de reducción ocurra en ese electrodo. De esta manera, se tabulan los potenciales de electrodo estándar para las reacciones de reducción; éstos son **potenciales de reducción estándar** y se designan como E_{rojo}° . El potencial de celda, E_{celda}° , está dado por el potencial de reducción estándar de la reacción del cátodo, E_{rojo}° (cátodo), *menos* el potencial de reducción estándar de la reacción del ánodo, E_{rojo}° (ánodo):

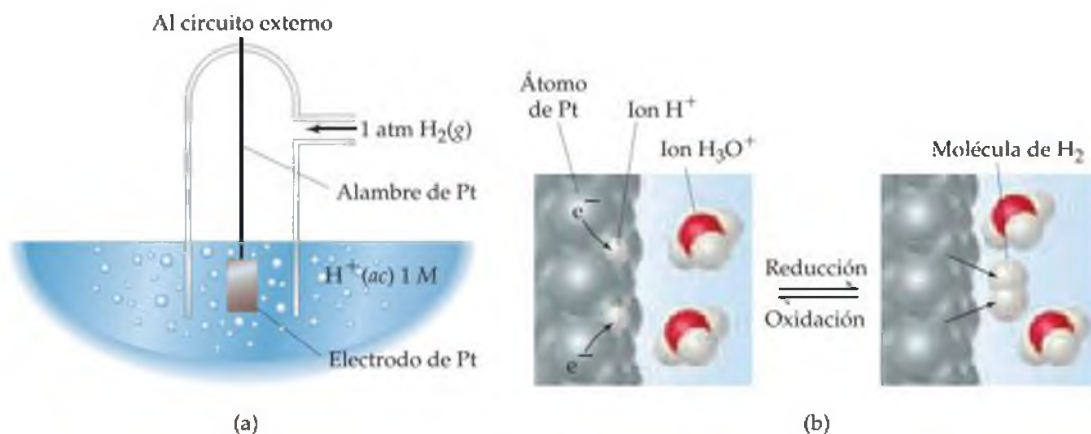
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rojo}}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^{\circ} (\text{ánodo}) \quad [20.8]$$

En todas las reacciones espontáneas en condiciones estándar, $E_{\text{celda}}^{\circ} > 0$.

Debido a que cada celda voltaica involucra dos medias celdas, no es posible medir directamente el potencial de reducción estándar de una media-reacción. Sin embargo, si asignamos un potencial de reducción estándar a cierta media-reacción de referencia, podemos entonces determinar los potenciales de reducción estándar de otras medias-reacciones con respecto a esa referencia. La media-reacción de referencia es la reducción de $\text{H}^{+}(\text{ac})$ a $\text{H}_2(\text{g})$ bajo condiciones estándares, a la cual se le asigna un potencial de reducción estándar de exactamente 0 V.



Un electrodo diseñado para producir esta media-reacción se llama **electrodo de hidrógeno estándar** (EHE), o electrodo de hidrógeno normal (EHN). Un EHE está compuesto por un alambre de platino conectado a una pieza de laminilla de platino cubierta de platino finamente dividido que sirve como una superficie inerte para la reacción. El electrodo se encierra dentro de un tubo de vidrio de tal modo que el hidrogeno gaseoso bajo condiciones estándares (1 atm) puede burbujear sobre el platino, y la disolución contiene $\text{H}^{+}(\text{ac})$ bajo condiciones estándares (1 M). (Figura 20.10 ▼).



▲ **Figura 20.10** El electrodo de hidrógeno estándar (EHE) se utiliza como electrodo de referencia. (a) Un EHE consta de un electrodo con un Pt finamente dividido en contacto con $\text{H}_2(\text{g})$ a 1 atm de presión y una disolución ácida con $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ M}$. (b) La descripción molecular de los procesos que se llevan a cabo en el EHE. Cuando el EHE es el cátodo de una celda, dos iones H^{+} aceptan un electrón cada uno desde el electrodo Pt y se reducen a átomos de H. Los átomos de H se enlazan entre sí para formar H_2 . Cuando el EHE es el ánodo de una celda, ocurre el proceso inverso: una molécula de H_2 en la superficie del electrodo pierde dos electrones y se oxida a H^{+} . Los iones H^{+} en la disolución se hidratan.

La figura 20.11 ► muestra una celda voltaica que utiliza un EHE y un electrodo estándar. La reacción espontánea es la que aparece en la figura 20.1, es decir, la oxidación del Zn y la reducción de H^+ :

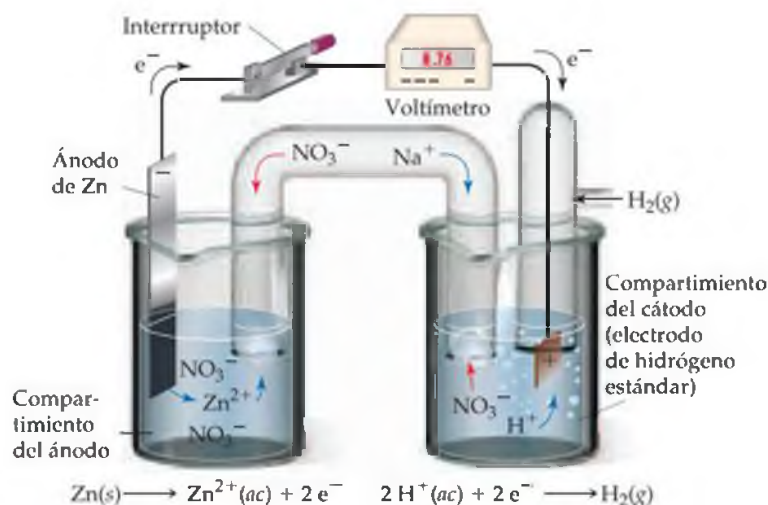


Observe que el electrodo Zn^{2+}/Zn es el ánodo, el EHE es el cátodo y el voltaje de la celda es +0.76 V. Mediante el potencial de reducción estándar definido para H^+ ($E^\circ_{\text{rejo}} = 0$) y la ecuación 20.8, podemos determinar el potencial de reducción estándar para la media-reacción Zn^{2+}/Zn :

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{rejo}} (\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{rejo}} (\text{ánodo}) \\ +0.76 \text{ V} &= 0 \text{ V} - E^\circ_{\text{rejo}} (\text{ánodo}) \end{aligned}$$

$$E^\circ_{\text{rejo}} (\text{ánodo}) = -0.76 \text{ V}$$

De esta manera, se puede asignar un potencial de reducción estándar de -0.76 V a la reducción del Zn^{2+} a Zn.



▲ **Figura 20.11** Una celda voltaica que utiliza un electrodo de hidrógeno estándar.



La reacción se escribe como una reducción aun cuando se "lleva a cabo de manera inversa" como una oxidación en la celda de la figura 20.11. Cada vez que se asigna un potencial eléctrico a una media-reacción, la reacción se escribe como una reducción.

Los potenciales de reducción estándar para otras medias-reacciones se pueden establecer a partir de otros potenciales de celda en forma análoga a la utilizada para la media-reacción Zn^{2+}/Zn . La tabla 20.1 ▼ muestra algunos potenciales de reducción estándar; en el apéndice E aparece una lista más completa. Estos potenciales de reducción estándar, con frecuencia llamados *potenciales de media-celda*, se pueden combinar para calcular las fems de una gran variedad de celdas voltaicas.

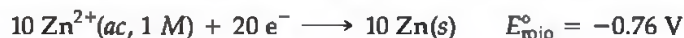
TABLA 20.1 ■ Potenciales de reducción estándar en agua a 25 °C

Potencial (V)	Media-reacción de reducción
+2.87	$\text{F}_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(ac)$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(ac) + 8 \text{H}^+(ac) + 5 e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1.36	$\text{Cl}_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(ac)$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14 \text{H}^+(ac) + 6 e^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(ac) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1.23	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(ac) + 4 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1.06	$\text{Br}_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(ac)$
+0.96	$\text{NO}_3^-(ac) + 4 \text{H}^+(ac) + 3 e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
+0.80	$\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$
+0.68	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$
+0.59	$\text{MnO}_4^-(ac) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 3 e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4 \text{OH}^-(ac)$
+0.54	$\text{I}_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(ac)$
+0.40	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(ac)$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$
0 [definido]	$2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$
-0.83	$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(ac)$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(ac) + 3 e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$
-2.71	$\text{Na}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$
-3.05	$\text{Li}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$

PIÉNSELO UN POCO

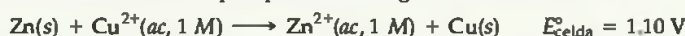
Para la media-reacción $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$, ¿cuáles son las condiciones estándar para el reactivo y el producto?

Debido a que el potencial eléctrico mide la energía potencial por carga eléctrica, los potenciales de reducción estándar son propiedades intensivas. ∞ (Sección 1.3) En otras palabras, si se incrementa la cantidad de sustancia en una reacción de oxido-reducción, aumentarán tanto la energía como las cargas involucradas, pero la relación de la energía (joules) respecto a la carga eléctrica (coulombs) permanecerá constante ($V = J/C$). De esta manera, *cambiar el coeficiente estequiométrico en una media reacción no afecta el valor del potencial de reducción estándar*. Por ejemplo, E_{rojo}° para la reducción de 10 mol de Zn^{2+} es la misma que para la reducción de 1 mol de Zn^{2+} :

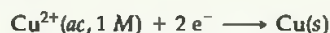


■ EJERCICIO RESUELTO 20.5 | Cálculo de E_{rojo}° a partir de E_{celda}°

Para la celda voltaica $\text{Zn}-\text{Cu}^{2+}$ que aparece en la figura 20.5, tenemos



Dado que el potencial de reducción estándar de Zn^{2+} a $\text{Zn}(\text{s})$ es -0.76 V , calcule el E_{rojo}° para la reducción de Cu^{2+} a Cu :



SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos E_{celda}° y E_{rojo}° para el Zn^{2+} y se nos pide calcular E_{rojo}° para el Cu^{2+} .

Estrategia: En la celda voltaica, el Zn se oxida y por lo tanto es el ánodo. De esta manera, el valor E_{rojo}° dado para Zn^{2+} es E_{rojo}° (ánodo). Debido a que el Cu^{2+} se reduce, se encuentra en la media-celda del cátodo. Así, el potencial de reducción estándar desconocido para el Cu^{2+} es E_{rojo}° (cátodo). Si conocemos E_{celda}° y E_{rojo}° (ánodo), podemos utilizar la ecuación 20.8 para despejar E_{rojo}° (cátodo).

Resolución:

$$E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{rojo}}^\circ (\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^\circ (\text{ánodo})$$

$$1.10\text{ V} = E_{\text{rojo}}^\circ (\text{cátodo}) - (-0.76\text{ V})$$

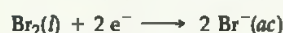
$$E_{\text{rojo}}^\circ (\text{cátodo}) = 1.10\text{ V} - 0.76\text{ V} = 0.34\text{ V}$$

Comprobación: Este potencial de reducción estándar concuerda con el que aparece en la tabla 20.1.

Comentario: El potencial de reducción estándar para el Cu^{2+} se puede representar como $E_{\text{Cu}^{2+}}^\circ = 0.34\text{ V}$, y el de Zn^{2+} como $E_{\text{Zn}^{2+}}^\circ = -0.76\text{ V}$. El subíndice identifica el ion que se reduce en la media-reacción de reducción.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda voltaica se basa en las medias-reacciones

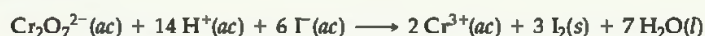


La fem estándar para esta celda es 1.46 V . Utilizando los datos de la tabla 20.1, calcule E_{rojo}° para la reducción de In^{3+} a In^+ .

Respuesta: -0.40 V .

■ EJERCICIO RESUELTO 20.6 | Cálculo de E_{celda}° a partir de E_{rojo}°

Mediante los potenciales de reducción estándar que aparecen en la tabla 20.1, calcule la fem estándar para la celda voltaica descrita en el Ejercicio resuelto 20.4, el cual se basa en la siguiente reacción

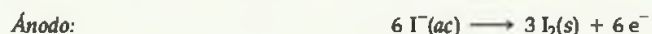
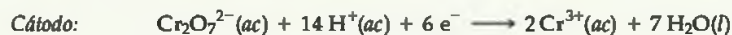


SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene la ecuación para una reacción de oxidación-reducción y se pide utilizar los datos en la tabla 20.1 para calcular la fem estándar (potencial estándar) para la celda voltaica asociada.

Estrategia: El primer paso es identificar las medias-reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, lo que se hizo en el ejercicio 20.4. Luego es posible utilizar los datos de la tabla 20.1 y la ecuación 20.8 para calcular la fem estándar.

Resolución: Las medias-reacciones son



De acuerdo con la tabla 20.1, el potencial de reducción estándar para la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} es +1.33 V y el potencial de reducción estándar para la reducción de I_2 a I^- (la inversa de la media-reacción de oxidación) es +0.54 V. Entonces utilizamos estos valores en la ecuación 20.8.

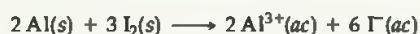
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{ánodo}) = 1.33 \text{ V} - 0.54 \text{ V} = 0.79 \text{ V}$$

Aunque debemos multiplicar por 3 la media-reacción del yoduro en el ánodo para obtener una ecuación balanceada para la reacción, el valor de E_{rojo}° no se multiplica por 3. Como hemos notado, el potencial de reducción estándar es una propiedad intensiva, de modo que es independiente de los coeficientes estequiométricos específicos.

Comprobación: El potencial de celda, 0.79 V, es un número positivo. Como se mencionó antes, una celda voltaica debe tener una fem positiva con el objeto de funcionar.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Mediante los datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar para una celda que utiliza la siguiente reacción de celda general:



Respuesta: $0.54 \text{ V} - (-1.66 \text{ V}) = 2.20 \text{ V}$.

Para cada media-celda en una celda voltaica, el potencial de reducción estándar proporciona una medida de la fuerza impulsora para que ocurra la reducción. *Mientras más positivo sea el valor de E_{rojo}° , más grande será la fuerza impulsora para la reducción bajo condiciones estándar.* En cualquier celda voltaica que funciona bajo condiciones estándares, la reacción en el cátodo tiene un valor de E_{rojo}° más positivo que el de la reacción en el ánodo.

En la figura 20.12 ► aparece la representación gráfica de la ecuación 20.8, la cual indica que el potencial de celda estándar es la diferencia entre el potencial de reducción estándar del cátodo y el potencial de reducción estándar del ánodo. Los potenciales de reducción estándar del cátodo y del ánodo aparecen a escala. El valor más positivo de E_{rojo}° identifica el cátodo, y la diferencia entre los dos potenciales de reducción estándar es el potencial de celda estándar. La figura 20.13 ► muestra los valores específicos de E_{rojo}° para las dos medias-reacciones en la celda voltaica Zn-Cu que aparece en la figura 20.5.

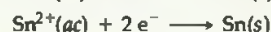
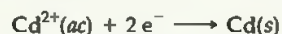
PIÉNSELO UN POCO

¿Es verdadera o falsa la afirmación siguiente? Mientras más pequeña es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar del cátodo y el ánodo, más pequeña será la fuerza impulsora de la reacción general de oxidación-reducción.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.7

Determinación de la media-reacción en los electrodos y cálculo de la FEM de celda

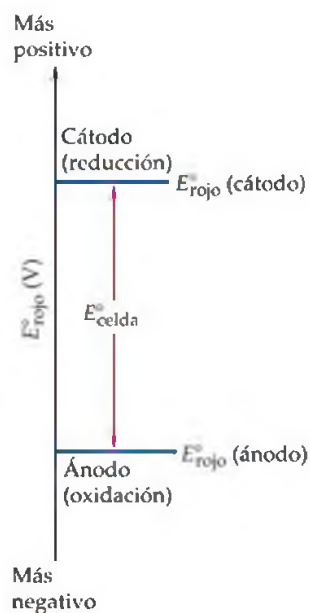
Una celda voltaica se basa en las dos medias-reacciones estándar siguientes:



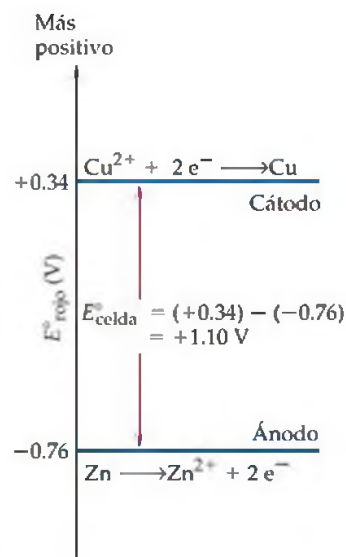
Con los datos del apéndice E, determine (a) las medias-reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, y (b) el potencial de celda estándar.

SOLUCIÓN

Análisis: Es necesario revisar E_{rojo}° para las dos medias-reacciones y utilizar estos valores para predecir el cátodo y el ánodo de la celda y para calcular su potencial de celda estándar, E_{celda}° .



▲ **Figura 20.12 Potencial de celda estándar de una celda voltaica.** El potencial de celda mide las diferencias en los potenciales de reducción estándar de las reacciones en el cátodo y el ánodo: $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{ánodo})$. En una celda voltaica la reacción del cátodo siempre es la que tiene el valor más positivo (o menos negativo) de E_{rojo}° .

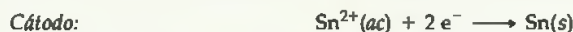


▲ **Figura 20.13 Potenciales de media-celda.** Los potenciales de media-celda para la celda voltaica de la figura 20.5, diagramados con el estilo de la figura 20.12.

Estrategia: El cátodo tendrá la reducción con el valor E_{rojo}° más positivo. El ánodo tendrá el valor E_{rojo}° menos positivo. Para escribir la media-reacción del ánodo, se invierte la media-reacción escrita para la reducción, de manera que la media-reacción quede escrita como una oxidación.

Resolución:

(a) De acuerdo con el apéndice E, $E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$ y $E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$. El potencial de reducción estándar para el Sn^{2+} es más positivo (menos negativo) que para el Cd^{2+} ; por lo tanto, la reducción de Sn^{2+} es la reacción que ocurre en el cátodo.



Por lo tanto, la reacción del ánodo es la pérdida de electrones por el Cd.



(b) El potencial de celda está dado por la ecuación 20.8.

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{ánodo}) = (-0.136 \text{ V}) - (-0.403 \text{ V}) = 0.267 \text{ V}$$

Observe que no es importante que los valores de E_{rojo}° de ambas medias-reacciones sean negativos; los valores negativos simplemente indican la manera en que estas reducciones se comparan con la reacción de referencia, la reducción de $\text{H}^{+}(\text{ac})$.

Comprobación: El potencial de celda es positivo, como debe ser en una celda voltaica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda voltaica se basa en una media-celda de Co^{2+}/Co y una media-celda de AgCl/Ag . (a) ¿Cuál es la media-reacción que ocurre en el ánodo? (b) ¿Cuál el potencial de celda estándar?

Respuestas: (a) $\text{Co} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$; (b) $+0.499 \text{ V}$.

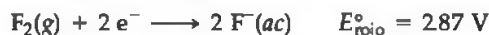
Fuerzas de los agentes oxidantes y reductores

Hasta este punto hemos usado la tabulación de potenciales de reducción estándar para explicar las celdas voltaicas. Podemos utilizar también los valores E_{rojo}° para comprender la química de la reacción acuosa. Por ejemplo, recuerde la reacción entre $\text{Zn}(\text{s})$ y $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ que aparece en la figura 20.3.



El metal zinc se oxida y el $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ se reduce en esta reacción. Sin embargo, estas sustancias se encuentran en contacto directo, por lo que no producen trabajo eléctrico útil; en esencia el contacto directo hace "corto circuito" en la celda. No obstante, la fuerza impulsora de la reacción es la misma que la de una celda voltaica, como en la figura 20.5. Debido a que el valor de E_{rojo}° para la reducción de Cu^{2+} (0.34 V) es más positivo que el valor de E_{rojo}° para la reducción de Zn^{2+} (-0.76 V), la reducción de $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ por el $\text{Zn}(\text{s})$ es un proceso espontáneo.

Podemos generalizar la relación entre el valor de E_{rojo}° y la espontaneidad de las reacciones de oxidación-reducción. *Mientras más positivo es el valor de E_{rojo}° para la media-reacción, más grande es la tendencia del reactivo de la media-reacción a reducirse y, por lo tanto, a oxidar otras especies.* Por ejemplo, en la tabla 20.1 F_2 es la especie más fácil de reducir, de modo que es el agente oxidante más fuerte de la lista.



Entre los agentes oxidantes utilizados con más frecuencia están los halógenos, el O_2 y los oxianiones como MnO_4^{-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y NO_3^{-} , cuyos átomos centrales tienen estados de oxidación altamente positivos. De acuerdo con la tabla 20.1, todas estas especies experimentan reducción con valores positivos grandes de E_{rojo}° .

El ion litio (Li^{+}) es la especie más difícil de reducir y por lo tanto el agente oxidante más deficiente:



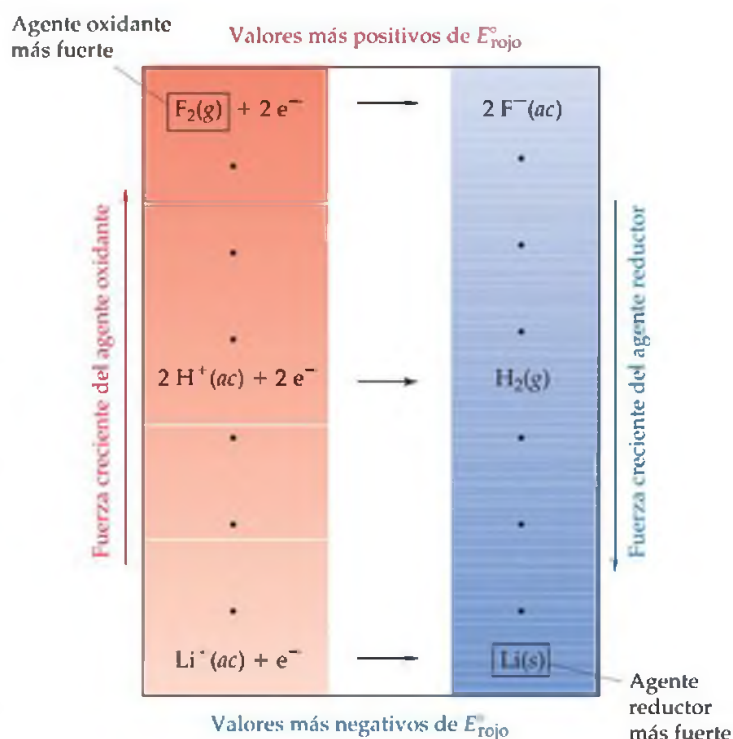
Debido a que el Li^{+} es tan difícil de reducir, la reacción inversa, la oxidación de $\text{Li}(\text{s})$ a $\text{Li}^{+}(\text{ac})$, es una reacción altamente favorable. *La media-reacción con el potencial de reducción más pequeño es más fácil de invertir como una oxidación.* Así, el metal litio tiene una gran tendencia a transferir los electrones a otras especies. En agua, el Li es el agente reductor más fuerte entre las sustancias que aparecen en la tabla 20.1.

Debido a que la tabla 20.1 muestra medias-reacciones como reducciones, sólo las sustancias del lado del reactivo de las ecuaciones pueden actuar como agentes oxidantes; solamente aquellas del lado de los productos pueden actuar como agentes reductores.

Entre los agentes reductores que se utilizan con más frecuencia se encuentran el H_2 y los metales activos como los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. Otros metales cuyos cationes tienen valores de E°_{rojo} negativos (por ejemplo, Zn y Fe) se utilizan también como agentes reductores. Las disoluciones de los agentes reductores son difíciles de almacenar por grandes periodos debido a la presencia ubicua de O_2 , un buen agente oxidante. Por ejemplo, las disoluciones para revelado que se utilizan en las películas fotográficas son agentes reductores moderados; tienen sólo una vida de anaquel limitada ya que se oxidan con facilidad con el O_2 del aire.

La lista de valores de E°_{rojo} en la tabla 20.1 ordena la habilidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores y se resume en la figura 20.14. Las sustancias que se reducen con mayor facilidad (agentes oxidantes fuertes) son los reactivos en la parte superior izquierda de la tabla. Sus productos, en la parte superior derecha de la tabla, se oxidan con dificultad (agentes reductores débiles). Las sustancias en la parte inferior izquierda de la tabla se deducen con dificultad, pero sus productos se oxidan con facilidad. La relación inversa entre las fuerzas oxidantes y reductoras es parecida a la relación inversa entre las fuerzas de los ácidos conjugados y las bases. ∞ (Sección 16.2 y Figura 16.4)

Para ayudarlo a recordar las relaciones entre las fuerzas de los agentes oxidantes y reductores, recuerde la reacción tan exotérmica entre el metal sodio y el gas cloro para formar cloruro de sodio (Figura 8.2). En esta reacción el $\text{Cl}_2(\text{g})$ se reduce (actúa como un agente oxidante fuerte) y el $\text{Na}(\text{s})$ se oxida (actúa como un agente reductor fuerte). Los productos de esta reacción (iones Na^+ y Cl^-) son agentes oxidantes y reductores muy débiles, respectivamente.



▲ Figura 20.14 Fuerzas relativas de los agentes oxidantes. Los potenciales de reducción estándar, E°_{rojo} , que aparecen en la tabla 20.1 están relacionados con la capacidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores. Las especies al lado izquierdo de las medias-reacciones pueden actuar como agentes oxidantes y aquellas del lado derecho pueden actuar como agentes reductores. Mientras E°_{rojo} se hace más positivo, las especies de la izquierda se hacen agentes oxidantes cada vez más fuertes. Mientras E°_{rojo} se hace más negativo, las especies a la derecha se hacen agentes reductores cada vez más fuertes.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.8 Determinación de las fuerzas relativas de los agentes oxidantes

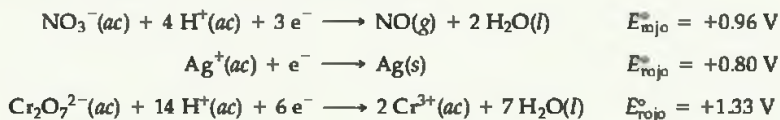
Mediante la tabla 20.1, clasifique los siguientes iones en orden de fuerza creciente como agentes oxidantes: $\text{NO}_3^-(\text{ac})$, $\text{Ag}^+(\text{ac})$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac})$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se tienen varios iones y se pide clasificar sus capacidades para actuar como agentes oxidantes.

Estrategia: Mientras más fácil se reduce un ion (más positivo es el valor de E°_{rojo}), más fuerte es como un agente oxidante.

Resolución: A partir de la tabla 20.1, se tiene que



Debido a que el potencial de reducción estándar de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el más positivo, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el agente oxidante más fuerte de los tres. El orden de clasificación es $\text{Ag}^+ < \text{NO}_3^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Mediante la tabla 20.1, clasifique las siguientes especies en orden del agente reductor más fuerte al más débil: $\text{I}^-(\text{ac})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Al}(\text{s})$.

Respuesta: $\text{Al}(\text{s}) > \text{Fe}(\text{s}) > \text{I}^-(\text{ac})$.

20.5 ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Hemos observado que las celdas voltaicas utilizan reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo de manera espontánea. Cualquier reacción que puede ocurrir en una celda voltaica para producir una fem positiva debe ser espontánea. Por consecuencia, es posible decidir si una reacción de oxidación-reducción será espontánea con los potenciales de media-celda para calcular la fem asociada con ella.

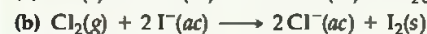
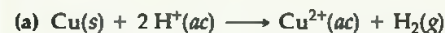
La siguiente explicación tiene que ver con las reacciones de oxidación-reducción en general, no sólo con las reacciones en celdas voltaicas. Así, la ecuación 20.8 será más general al escribirse de la siguiente manera:

$$E^{\circ} = E_{\text{reduc}}^{\circ} (\text{proceso de reducción}) - E_{\text{oxido}}^{\circ} (\text{proceso de oxidación}) \quad [20.10]$$

Al modificar la ecuación 20.8, se elimina el subíndice “celda” para indicar que la fem calculada no necesariamente hace referencia a una celda voltaica. De manera similar, se generalizaron los potenciales de reducción estándar del lado derecho de la ecuación mediante la referencia a los procesos de oxidación y de reducción, en lugar del cátodo y el ánodo. Ahora, es posible establecer una afirmación general respecto a la espontaneidad de una reacción y su fem asociada, E : *Un valor positivo de E indica un proceso espontáneo; un valor negativo de E indica un proceso no espontáneo.* Utilizaremos E para representar la fem bajo condiciones no estándar y E° para indicar la fem estándar.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.9 ¿Espontánea o no?

Utilizando los potenciales de reducción estándar de la tabla 20.1, determine si las siguientes reacciones son espontáneas bajo condiciones estándar.



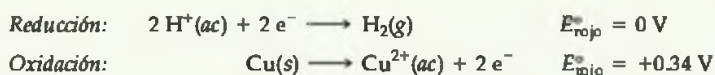
SOLUCIÓN

Análisis: Se tienen dos ecuaciones y se debe determinar si son espontáneas o no.

Estrategia: Para determinar si una reacción de oxidación-reducción es espontánea bajo condiciones estándar, primero es necesario escribir sus medias-reacciones de reducción y oxidación. Podemos entonces utilizar los potenciales de reducción estándar y la ecuación 20.10 para calcular la fem estándar, E° , para la reacción. Si una reacción es espontánea, su fem estándar debe ser un número positivo.

Resolución:

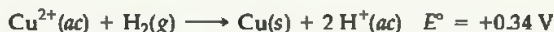
(a) En esta reacción Cu se oxida a Cu^{2+} y H^{+} se reduce a H_2 . Las medias-reacciones correspondientes y los potenciales de reducción estándar asociados son



Observe que en la oxidación se utiliza el potencial de reducción estándar de la tabla 20.1 para la reducción de Cu^{2+} a Cu. Ahora calculamos E° mediante de ecuación 20.10:

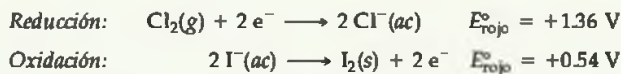
$$\begin{aligned} E^{\circ} &= E_{\text{red}}^{\circ} (\text{procesos de reducción}) - E_{\text{red}}^{\circ} (\text{procesos de oxidación}) \\ &= (0 \text{ V}) - (0.34 \text{ V}) = -0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

Debido a que E° es negativo, la reacción no es espontánea en la dirección en la que está escrita. El cobre metálico no reacciona con los ácidos de esta manera. Sin embargo, la reacción inversa es espontánea y tendrá un E° de +0.34 V.



El Cu^{2+} se puede reducir por el H_2 .

(b) Seguimos los procesos análogos de (a):



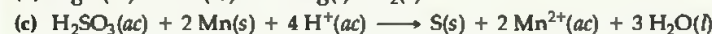
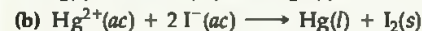
$$E^{\circ} = (1.36 \text{ V}) - (0.54 \text{ V}) = +0.82 \text{ V}$$

En este caso

Debido a que el valor de E° es positivo, esta reacción es espontánea y se puede utilizar para construir una celda voltaica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Mediante los potenciales de reducción estándar que aparecen en el apéndice E, determine cuál de las siguientes reacciones son espontáneas bajo condiciones estándar:



Respuesta: Las reacciones (b) y (c) son espontáneas.

Es posible utilizar los potenciales de reducción estándar para comprender la serie de actividad de los metales. ∞ (Sección 4.4) Recuerde que cualquier metal en la serie de actividad se oxidará mediante iones de cualquier metal debajo de él. Ahora, es posible reconocer el origen de esta regla basada en el potencial de reducción estándar. La serie de actividad, que aparece en la tabla 4.5, consta de reacciones de oxidación de los metales, ordenados a partir del agente reductor más fuerte en la parte superior hasta el agente reductor más débil en la parte inferior (de esta manera, el orden está “invertido” en relación con el de la tabla 20.1). Por ejemplo, el níquel se encuentra arriba de la plata en la serie de actividad. Por lo tanto es de esperar que el níquel desplace a la plata, de acuerdo con la reacción neta.



En esta reacción el Ni se oxida y el ion Ag^+ se reduce. Por lo tanto, mediante los datos de la tabla 20.1, la fem estándar para la reacción es

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{\text{rojo}} (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ_{\text{rojo}} (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \\ &= (+0.80 \text{ V}) - (-0.28 \text{ V}) = +1.08 \text{ V} \end{aligned}$$

El valor positivo de E° indica que el desplazamiento de la plata por el níquel es un proceso espontáneo. Recuerde que aunque multiplicamos la media-reacción de la plata por 2, el potencial de reducción no se multiplica.

PIÉNSELO UN POCO

Basado en la tabla 4.5, ¿cuál es el agente reductor más fuerte, $\text{Hg}(l)$ o $\text{Pb}(s)$?

FEM y ΔG

El cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG , es la medida de la espontaneidad de un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes. ∞ (Sección 19.5) La fem, E , de una reacción de oxidación-reducción indica si la reacción es espontánea o no. La relación entre la fem y el cambio de energía libre es

$$\Delta G = -nFE \quad [20.11]$$

En esta ecuación n es un número positivo sin unidades que representa el número de electrones que se transfieren en la reacción. A la constante F se le llama *constante de Faraday*, nombrada así en honor a Michael Faraday (Figura 20.15 $\blacktriangleright$). La constante de Faraday es la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones. A esta cantidad de carga se le llama un *faraday* (F).

$$1 F = 96,485 \text{ C/mol} = 96,485 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$$

Las unidades de ΔG calculadas con la ecuación 20.11 son J/mol; como en la ecuación 19.16, se utiliza “por mol” para designar “por mol de reacción tal como está escrita”. ∞ (Sección 19.7)

Tanto n como F son números positivos. Así, un valor positivo de E en la ecuación 20.11 origina un valor negativo de ΔG . Recuerde: *un valor positivo de E y un valor negativo de ΔG indican ambos que una reacción es espontánea*. Cuando los reactivos y los productos están todos en sus estados estándar, la ecuación 20.11 se puede modificar para relacionar ΔG° y E° .

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad [20.12]$$

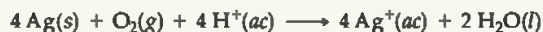
La ecuación 20.12 es muy importante. Relaciona la fem estándar, E° , de una reacción electroquímica con el cambio estándar de energía libre, ΔG° , para la reacción. Debido a que el ΔG° está relacionado con la constante de equilibrio, K , para una reacción con la expresión $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, ∞ (Sección 19.7) podemos relacionar la fem estándar con la constante de equilibrio para la reacción.



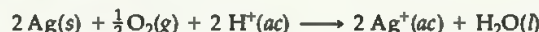
▲ Figura 20.15 Michael Faraday. Faraday (1791-1867) nació en Inglaterra, hijo de un herrero humilde. A la edad de 14 fue aprendiz de un encuademador lo que le dio tiempo para leer y tomar lecciones. En 1812 comenzó a trabajar como asistente en el laboratorio de Humphry Davy en el Royal Institution. Fue sucesor de Davy como el científico más famoso e influyente de Inglaterra y realizó una cantidad impresionante de descubrimientos importantes, entre ellos el establecimiento de las relaciones cuantitativas entre la corriente eléctrica y el grado de avance una reacción química en las celdas electroquímicas.

EJERCICIO RESUELTO 20.10 Determinación de ΔG° y K

(a) Utilice los potenciales de reducción estándar que aparecen en la tabla 20.1 para calcular el cambio de energía libre estándar, ΔG° , y la constante de equilibrio, K , a 298 K para la reacción



(b) Suponga que la reacción en el inciso (a) se escribe como



¿Cuáles son los valores de E° , ΔG° y K cuando la reacción se escribe de esta manera?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar ΔG° y K para una reacción de oxidación-reducción, con los potenciales de reducción estándar.

Estrategia: Con los datos de la tabla 20.1 y la ecuación 20.10 para determinar E° para la reacción y luego utilizar E° en la ecuación 20.12 para calcular ΔG° . Luego se utilizará la ecuación 19.17, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, para calcular K .

Resolución:

(a) Primero se calcula E° mediante la división de la ecuación en dos medias-reacciones, como se hizo en el Ejercicio resuelto 20.9, y luego se obtienen los valores E°_{red} de la tabla 20.1 (o apéndice E):



Aun cuando la segunda media-reacción tiene 4 Ag, utilizamos el valor de E°_{rojo} directamente de la tabla 20.1 debido a que la fem es una propiedad intensiva.

Mediante la ecuación 20.10, tenemos

$$E^\circ = (1.23 \text{ V}) - (0.80 \text{ V}) = 0.43 \text{ V}$$

Las medias-reacciones muestran la manera en que se transfieren los cuatro electrones. Así, para esta reacción $n = 4$. Ahora, se utiliza la ecuación 20.12 para calcular ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$= -(4)(96,485 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(+0.43 \text{ V})$$

$$= -1.7 \times 10^5 \text{ J/mol} = -170 \text{ kJ/mol}$$

El valor positivo de E° da un valor negativo de ΔG° .

Ahora es necesario calcular la constante de equilibrio, K , con el uso de $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Debido a que ΔG° es un número negativo grande, lo que significa que la reacción es muy favorable termodinámicamente, se espera que K sea muy grande.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$-1.7 \times 10^5 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = \frac{-1.7 \times 10^5 \text{ J/mol}}{-(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}$$

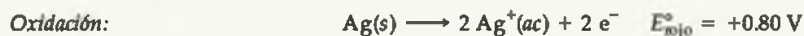
$$\ln K = 69$$

$$K = 9 \times 10^{29}$$

En realidad K es muy grande! Esto significa que se espera que el metal plata se oxide en ambientes acuosos ácidos, en el aire, a Ag^+ .

Observe que el voltaje calculado para la reacción era de 0.43 V, el cual es fácil de medir. Por otro lado, la medición directa de tal constante de equilibrio tan grande mediante la medición de las concentraciones de los reactivos y de los productos en equilibrio sería muy difícil.

(b) La ecuación general es la misma que la del inciso (a), multiplicada por $\frac{1}{2}$. Las medias-reacciones son



Los valores de E°_{rojo} son los mismos que aparecen en el inciso (a); no se cambian mediante la multiplicación de las medias-reacciones por $\frac{1}{2}$. Así, E° tiene el mismo valor del inciso (a):

$$E^\circ = +0.43 \text{ V}$$

Sin embargo, observe que el valor de n cambió a $n = 2$, lo cual es $\frac{1}{2}$ del valor en el inciso (a). Así, ΔG° es la mitad del correspondiente al inciso (a).

$$\Delta G^\circ = -(2)(96,485 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(+0.43 \text{ V}) = -83 \text{ kJ/mol}$$

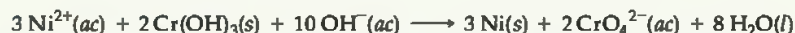
$$-8.3 \times 10^4 \text{ J/mol} = -(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = 4 \times 10^{14}$$

Comentario: E° es una cantidad *intensiva*, de manera que multiplicar una ecuación química por cierto factor no afectará el valor de E° . Sin embargo, multiplicar una ecuación modificará el valor de n y de esta manera el valor de ΔG° . El cambio en la energía libre, en unidades de J/mol de una reacción tal como está escrita, es una cantidad *extensiva*. La constante de equilibrio es también una cantidad *extensiva*.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción



(a) ¿Cuál es el valor de n ? (b) Utilice los datos en el apéndice E para calcular ΔG° . (c) Calcule K a $T = 298 \text{ K}$.

Respuestas: (a) 6, (b) +87 kJ/mol, (c) $K = 6 \times 10^{-16}$.

20.6 FEM DE CELDA BAJO CONDICIONES NO ESTÁNDAR

Ya vimos como calcular la fem de una celda cuando los reactivos y los productos se encuentran bajo condiciones estándar. Sin embargo, al descargarse una celda voltaica se consumen los reactivos de la reacción y los productos se generan, de manera que las concentraciones de estas sustancias cambian. La fem disminuye de manera progresiva hasta que $E = 0$, el punto en que decimos que la celda “muere”. En ese punto las concentraciones de los reactivos y de los productos dejan de cambiar; se encuentran en equilibrio. En esta sección estudiaremos la manera en que la fem de celda depende de las concentraciones de los reactivos y de los productos de la reacción de la celda. La fem generada bajo condiciones no estándar se puede calcular mediante una ecuación derivada primero por Walther Nernst (1864-1941), un químico alemán que estableció muchos de los fundamentos teóricos de la electroquímica.

La ecuación de Nernst

La dependencia de la fem de celda en las concentraciones se puede obtener a partir de la dependencia del cambio de energía libre en la concentración. [∞ \(Sección 19.7\)](#) Recuerde que el cambio de energía libre, ΔG , está relacionado con el cambio de energía libre estándar, ΔG° :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad [20.13]$$

La cantidad Q es el cociente de reacción, que tiene la forma de la expresión de la constante de equilibrio excepto que las concentraciones son aquellas que existen en la mezcla de la reacción en un momento determinado. [∞ \(Sección 15.6\)](#)

Al sustituir $\Delta G = -nFE$ (Ecuación 20.11) en la ecuación 20.13 genera

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Despejando E de esta ecuación da la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad [20.14]$$

Esta ecuación se expresa comúnmente en términos de logaritmos comunes (en base 10), los cuales se relacionan con el logaritmo natural mediante un factor de 2.303:

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q \quad [20.15]$$

A $T = 298 \text{ K}$ la cantidad $2.303 RT/F$ es igual a 0.0592, con unidades de volts (V), de manera que la ecuación se simplifica a

$$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (T = 298 \text{ K}) \quad [20.16]$$

Es posible utilizar esta ecuación para encontrar la fem que produce una celda bajo condiciones no estándar o determinar la concentración de un reactivo o de un producto mediante la medición de la fem de la celda.

Para mostrar cómo es posible utilizar la ecuación 20.16, considere la siguiente reacción, la cual se explicó antes:



En este caso $n = 2$ (se transfieren dos electrones de Zn a Cu^{2+}), y la fem estándar es +1.10 V. Así, a 298 K la ecuación de Nernst genera

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad [20.17]$$

Recuerde que los sólidos puros se excluyen de la expresión para Q . [∞ \(Sección 15.6\)](#) De acuerdo con la ecuación 20.17, la fem aumenta mientras $[\text{Cu}^{2+}]$ aumenta y mientras $[\text{Zn}^{2+}]$ disminuye. Por ejemplo, cuando $[\text{Cu}^{2+}]$ es 5.0 M y $[\text{Zn}^{2+}]$ es 0.050 M, tenemos

$$\begin{aligned} E &= 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \left(\frac{0.050}{5.0} \right) \\ &= 1.10 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} (-2.00) = 1.16 \text{ V} \end{aligned}$$

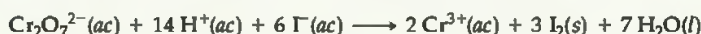
De esta manera, aumentando la concentración de un reactivo (Cu^{2+}) y disminuyendo la concentración del producto (Zn^{2+}) relativa a las condiciones estándar aumentan la fem de la celda ($E = +1.16 \text{ V}$) relativa a las condiciones estándar ($E^\circ = +1.10 \text{ V}$).

La ecuación de Nernst ayuda a comprender por qué la fem de una celda voltaica cae al descargarse la celda. Al convertir los reactivos en productos, el valor de Q aumenta, de modo que el valor de E disminuye, y en algún punto llega a $E = 0$. Debido a que $\Delta G = -nFE$ (Ecuación 20.11), se deduce que $\Delta G = 0$ cuando $E = 0$. Recuerde que un sistema está en equilibrio cuando $\Delta G = 0$. [∞ \(Sección 19.7\)](#) Así, cuando $E = 0$, la reacción de la celda alcanza el equilibrio y no ocurre reacción neta alguna.

Por lo general, aumentar la concentración de los reactivos o disminuir la concentración de los productos aumenta la fuerza impulsora de la reacción, lo que resulta en una fem más grande. Por el contrario, disminuir la concentración de los reactivos o aumentar la concentración de los productos ocasiona la disminución de la fem.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.11 FEM de celda voltaica bajo condiciones no estándar

Calcular la fem a 298 K generada por la celda descrita en el Ejercicio resuelto 20.4 cuando $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.0 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$, $[\text{I}^-] = 1.0 \text{ M}$ y $[\text{Cr}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.



SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene una ecuación química para una celda voltaica y las concentraciones de los reactivos y los productos bajo las cuales funciona. Se pide calcular la fem de la celda bajo condiciones no estándar.

Estrategia: Para calcular la fem de una celda bajo condiciones no estándar se utiliza la ecuación de Nernst en la forma de la ecuación 20.16.

Resolución: Primero se calcula E° para la celda a partir de los potenciales de reducción estándar (Tabla 20.1 o apéndice E). La fem estándar para esta reacción se calculó en el Ejercicio resuelto 20.6: $E^\circ = 0.79 \text{ V}$. Como verá si revisa de nuevo el ejercicio, la ecuación balanceada muestra seis electrones que se transfieren a partir del agente reductor hacia el agente oxidante, de modo que $n = 6$. El cociente de la reacción, Q , es

$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(2.0)(1.0)^{14}(1.0)^6} = 5.0 \times 10^{-11}$$

Con la ecuación 20.16 se tiene

$$\begin{aligned} E &= 0.79 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{6} \log(5.0 \times 10^{-11}) \\ &= 0.79 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{6} (-10.30) \\ &= 0.79 \text{ V} + 0.10 \text{ V} = 0.89 \text{ V} \end{aligned}$$

Comprobación: Este resultado es cualitativamente lo que se espera: debido a que la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (un reactivo) es mayor que 1 M y la concentración de Cr^{3+} (un producto) es menor que 1 M , la fem es mayor que E° . Q es aproximadamente 10^{-10} , de manera que $\log Q$ es aproximadamente -10 . Así, la corrección a E° es aproximadamente $0.06 \times (10)/6$, la cual es 0.1 , de acuerdo con el cálculo más detallado.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la fem generada por la celda descrita en el Ejercicio de práctica que acompaña al Ejercicio resuelto 20.6 cuando $[\text{Al}^{3+}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{I}^-] = 0.010 \text{ M}$.

Respuesta: $E = +2.36 \text{ V}$.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.12 Cálculo de concentraciones en una celda voltaica

Si el voltaje de una celda Zn-H^+ (como la de la figura 20.11) es 0.45 V a 25°C cuando $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$, ¿cuál es la concentración de H^+ ?

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene la descripción de una celda voltaica, su fem, y las concentraciones de todos los reactivos y los productos excepto H^+ , el cual debe ser calculado.

Estrategia: Primero, escribimos la ecuación para la reacción de la celda y se utilizan los potenciales de reducción estándar de la tabla 20.1 para calcular E° de la reacción. Después de determinar el valor de n de la ecuación de la reacción, se despeja Q de la ecuación de Nernst. Por último, se utiliza la ecuación para la reacción de la celda con el fin de escribir una expresión para Q que contiene $[H^+]$ para determinar $[H^+]$.

Resolución: La reacción de la celda es



La fem estándar es

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} \\ &= 0 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = +0.76 \text{ V} \end{aligned}$$

Debido a que cada átomo de Zn pierde dos electrones,

$$n = 2$$

Mediante la ecuación 20.16, es posible despejar Q :

$$\begin{aligned} 0.45 \text{ V} &= 0.76 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log Q \\ \log Q &= (0.76 \text{ V} - 0.45 \text{ V}) \left(\frac{2}{0.0592 \text{ V}} \right) = 10.5 \end{aligned}$$

$$Q = 10^{10.5} = 3 \times 10^{10}$$

Q tiene la forma de la constante de equilibrio para la reacción

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2} = 3 \times 10^{10}$$

Al resolver $[H^+]$, tenemos

$$\begin{aligned} [H^+]^2 &= \frac{1.0}{3 \times 10^{10}} = 3 \times 10^{-11} \\ [H^+] &= \sqrt{3 \times 10^{-11}} = 6 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Comentario: Es posible utilizar una celda voltaica cuya reacción de celda involucre H^+ para medir $[H^+]$ o pH. Un medidor de pH es una celda voltaica especialmente diseñada con un voltímetro calibrado para leer directamente el pH. ∞ (Sección 16.4)

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

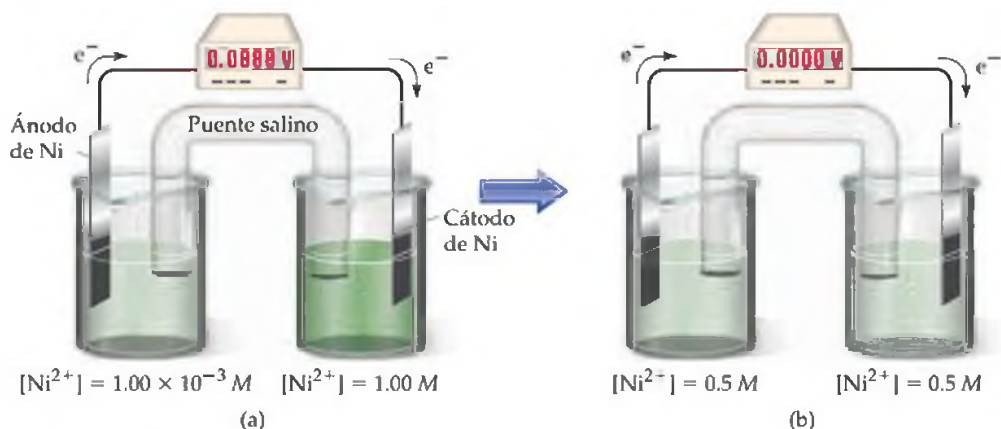
¿Cuál es el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo de la celda que aparece en la figura 20.11 cuando $P_{H_2} = 1.0 \text{ atm}$, en el compartimiento del ánodo $[Zn^{2+}]$ está a 0.10 M , y la fem de la celda es 0.542 V ?

Respuesta: pH = 4.23 (con los datos del apéndice E para obtener E° con tres cifras significativas).

Celdas de concentración

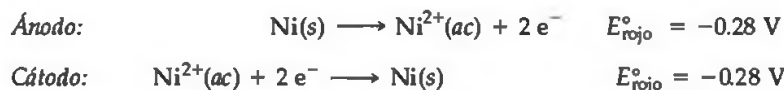
En cada una de las celdas voltaicas que hemos estudiado hasta aquí, la especie reactiva en el ánodo ha sido diferente a la del cátodo. Sin embargo, la fem de la celda depende de la concentración, de manera que se puede construir una celda teniendo la misma especie tanto en el compartimiento del ánodo como en el del cátodo siempre y cuando las concentraciones sean diferentes. Una celda basada sólo en la fem generada debido a la diferencia en la concentración se llama **celda de concentración**.

En la figura 20.16(a) aparece un diagrama de una celda de concentración. Un compartimiento consiste en una tira de níquel metálico inmersa en una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ 1.00 M . El otro compartimiento contiene también un electrodo de $Ni(s)$, pero está sumergido en una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$. Los dos

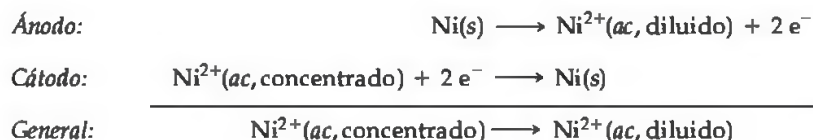


▲ **Figura 20.16** Celda de concentración basada en la reacción de celda $Ni^{2+}-Ni$. En (a) las concentraciones de $Ni^{2+}(ac)$ en los dos compartimientos son diferentes y la celda genera una corriente eléctrica. La celda funciona hasta que las concentraciones de $Ni^{2+}(ac)$ en los dos compartimientos se vuelven iguales, (b) en cuyo punto la celda alcanza el equilibrio y se "muere".

compartimientos están conectados mediante un puente salino y mediante un alambre externo que pasa por un voltímetro. Las reacciones de media-celda son inversas entre sí:



Aunque la *fem estándar* para esta celda es igual a cero, $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rojo}}^{\circ} (\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^{\circ} (\text{ánodo}) = (-0.28\text{ V}) - (-0.28\text{ V}) = 0\text{ V}$, la celda funciona bajo condiciones *no estándar* debido a que la concentración de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$ es diferente en los dos compartimientos. De hecho, la celda funcionará hasta que las concentraciones de Ni^{2+} en ambos compartimientos sean iguales. La oxidación de Ni(s) ocurre en la media-celda que contiene la disolución más diluida, incrementando así la concentración de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$. Por esta razón, se trata del compartimiento del ánodo de la celda. La reducción de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$ ocurre en la media-celda que contiene la disolución más concentrada, con lo que disminuye la concentración de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$, lo que la hace el compartimiento del cátodo. La reacción *general* de la celda es por lo tanto



La química y la vida

LATIDOS CARDIACOS Y ELECTROCARDIOGRAFÍA

El corazón humano es una maravilla de eficiencia y confiabilidad. En un día normal un corazón humano adulto bombea más de 7000 L de sangre a través del sistema circulatorio, por lo regular con el mantenimiento de tan sólo una dieta y estilo de vida saludables. En general pensamos en el corazón como un dispositivo mecánico, un músculo en donde circula la sangre mediante contracciones musculares a intervalos regulares. Sin embargo, hace más de dos siglos, dos pioneros en la electricidad, Luigi Galvani (1729-1787) y Alessandro Volta (1745-1827), descubrieron que las contracciones del corazón son controladas por los fenómenos eléctricos, como son los impulsos nerviosos de todo el cuerpo. Las pulsaciones de electricidad que hacen latir el corazón son el resultado de una combinación notable de la electroquímica y las propiedades de las membranas semipermeables. (Sección 13.5)

Las paredes celulares son membranas con permeabilidad variable con respecto a un número de iones fisiológicamente importante (especialmente Na^+ , K^+ y Ca^{2+}). Las concentraciones de estos iones son diferentes para los fluidos dentro de las celdas (el *fluido intracelular*, o FIC) y fuera de las células (el *fluido extracelular*, o FEC). Por ejemplo, en las células musculares cardíacas las concentraciones de K^+ en el FIC y en el FEC son por lo general de alrededor de 135 milimolar (mM) y 4 mM, respectivamente. Sin embargo, para el Na^+ la diferencia de concentración entre el FIC y el FEC es opuesta a la de K^+ ; por lo general, $[\text{Na}^+]_{\text{FIC}} = 10\text{ mM}$ y $[\text{Na}^+]_{\text{FEC}} = 145\text{ mM}$.

La membrana celular es permeable inicialmente a los iones K^+ , pero es mucho menor a Na^+ y Ca^{2+} . La diferencia en la concentración de iones K^+ entre el FIC y FEC genera una celda de concentración: aun cuando los mismos iones están presentes en ambos lados de la membrana, existe una diferencia de potencial entre los dos fluidos que se puede calcular con la ecuación de Nernst con $E^{\circ} = 0$. A una temperatura fisiológica de (37°C) el potencial en milivolts para el movimiento de K^+ desde FEC al FIC es

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{2.30 RT}{nF} \log \frac{[\text{K}^+]_{\text{FIC}}}{[\text{K}^+]_{\text{FEC}}} \\ &= 0 - (61.5\text{ mV}) \log \left(\frac{135\text{ mM}}{4\text{ mM}} \right) = -94\text{ mV} \end{aligned}$$

En esencia, el interior de la celda y el FEC juntos funcionan como una celda voltaica. El signo negativo para el potencial indica que se requiere trabajo para mover K^+ hacia el fluido intracelular.

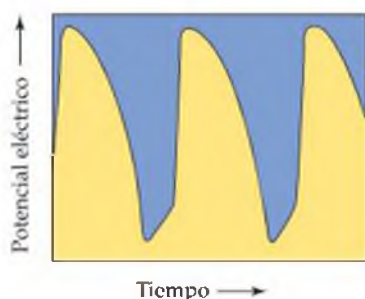
Los cambios en las concentraciones relativas de los iones en el FEC y el FIC originan cambios en la *fem* de la celda voltaica. Las células del corazón que rigen la velocidad de contracción del corazón se llaman *células marcapaso*. Las membranas de las células regulan las concentraciones de los iones en el FIC, lo que les permite modificarlas de manera sistemática. Los cambios de concentración ocasionan el cambio de la *fem* de manera cíclica, como se puede ver en la figura 20.17. El ciclo de la *fem* determina el ritmo

Es posible calcular la fem de una celda de concentración mediante la ecuación de Nernst. Para esta celda en particular, podemos ver que $n = 2$. La expresión para el cociente de reacción para la reacción general es $Q = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{diluido}}/[\text{Ni}^{2+}]_{\text{concentrado}}$. Así, la fem a 298 K es

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \\ &= 0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{diluido}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{concentrado}}} = -\frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ M}}{1.00 \text{ M}} \\ &= +0.0888 \text{ V} \end{aligned}$$

Esta celda de concentración genera una fem cercana a 0.09 V aun cuando $E^\circ = 0$. La diferencia en la concentración proporciona la fuerza impulsora para la celda. Cuando las concentraciones en los dos compartimientos se vuelven iguales, $Q = 1$ y $E = 0$.

La idea de generar un potencial mediante una diferencia en las concentraciones es la base del funcionamiento de los medidores de pH (Figura 16.6). En biología es un aspecto crítico también. Por ejemplo, las células nerviosas en el cerebro generan un voltaje a lo largo de la membrana celular al tener concentraciones de iones diferentes en ambos lados de la membrana. La regulación de los latidos cardiacos de los mamíferos, como se explica en el recuadro “La química y la vida” de esta sección, es otro ejemplo de la importancia de la electroquímica de los organismos vivos.



▲ **Figura 20.17** Concentración de los iones y fem del corazón humano. La variación del potencial eléctrico debido a cambios en las concentraciones de los iones en las células marcapaso del corazón.

al cual late el corazón. Si las células marcapaso funcionan incorrectamente debido a enfermedades o lesiones, es posible implantar quirúrgicamente un marcapaso artificial; el cual es una batería pequeña que genera las pulsaciones eléctricas necesarias para disparar las contracciones del corazón.

A finales del siglo XIX los científicos descubrieron que los impulsos eléctricos que provocan las contracciones del músculo cardíaco son lo suficientemente fuertes como para poderlos detectar



▲ **Figura 20.18** Un electrocardiograma típico. Un electrocardiograma (ECG) impreso registra los sucesos eléctricos detectados por los electrodos adheridos a la superficie del cuerpo. El eje horizontal es el tiempo y el desplazamiento vertical es la fem.

en la superficie del cuerpo. Esta observación formó la base de la *electrocardiografía*, que es la vigilancia no invasiva del corazón mediante un complejo arreglo de electrodos en la piel para medir los cambios de voltaje durante los latidos. En la figura 20.18 ▲ aparece un electrocardiograma típico. Es bastante impresionante que, aunque la función más importante del corazón es el bombeo *mecánico* de la sangre, es más fácil registrarlo con los impulsos *eléctricos* generados por diminutas celdas voltaicas.

EJERCICIO RESUELTO 20.13 Determinación del pH utilizando una celda de concentración

Una celda voltaica está construida con dos electrodos de hidrógeno. El electrodo 1 tiene $P_{H_2} = 1.00$ atm y una concentración desconocida de $H^+(ac)$. El electrodo 2 es un electrodo de hidrógeno estándar ($[H^+] = 1.00$ M, $P_{H_2} = 1.00$ atm). A 298 K el voltaje de la celda medido es 0.211 V, y se observa que la corriente eléctrica fluye del electrodo 1 a través del circuito externo hacia el electrodo 2. Calcule $[H^+]$ para la disolución del electrodo 1. ¿Cuál es su pH?

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene el voltaje de una celda de concentración y la dirección en la cual fluye la corriente. Se tiene también las concentraciones de todos los reactivos y de los productos excepto para $[H^+]$ en la media-celda 1, la cual es nuestra incógnita.

Estrategia: Es posible utilizar la ecuación de Nernst para determinar Q y luego utilizar Q para calcular la concentración desconocida. Debido a que ésta es una celda de concentración, $E_{\text{celda}}^{\circ} = 0$ V.

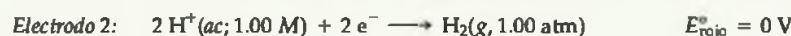
Resolución: Mediante la ecuación de Nernst, se tiene

$$0.211 \text{ V} = 0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log Q$$

$$\log Q = -(0.211 \text{ V}) \left(\frac{2}{0.0592 \text{ V}} \right) = -7.13$$

$$Q = 10^{-7.13} = 7.4 \times 10^{-8}$$

Debido a que los electrones fluyen del electrodo 1 al electrodo 2, el electrodo 1 es el ánodo de la celda y el electrodo 2 es el cátodo. Por lo tanto, las reacciones de los electrodos son las que se muestran a continuación, en donde la concentración de $H^+(ac)$ del electrodo 1 está representado por la incógnita x :



Así,

$$Q = \frac{[H^+ (\text{electrodo 1})]^2 P_{H_2} (\text{electrodo 2})}{[H^+ (\text{electrodo 2})]^2 P_{H_2} (\text{electrodo 1})}$$

$$= \frac{x^2(1.00)}{(1.00)^2(1.00)} = x^2 = 7.4 \times 10^{-8}$$

$$x = \sqrt{7.4 \times 10^{-8}} = 2.7 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2.7 \times 10^{-4}) = 3.57$$

Por lo tanto, en el electrodo 1,
y el pH de la disolución es

Comentario: La concentración de H^+ en el electrodo 1 es menor que en el electrodo 2, que es por lo que el electrodo 1 es el ánodo de la celda: la oxidación de H_2 en $H^+(ac)$ aumenta la $[H^+]$ en el electrodo 1.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda de concentración se construye con dos medias-celdas $Zn(s)-Zn^{2+}(ac)$. La primera media-celda tiene $[Zn^{2+}] = 1.35$ M, y en la segunda media-celda tiene $[Zn^{2+}] = 3.75 \times 10^{-4}$ M. (a) ¿Cuál media-celda es el ánodo de la celda? (b) ¿Cuál es la fem de la celda?

Respuestas: (a) la segunda media-celda, (b) 0.105 V.

20.7 BATERÍAS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una **batería** es una fuente de energía electroquímica portátil y autosuficiente que consta de una o más celdas voltaicas. Por ejemplo, las baterías comunes de 1.5 V que se utilizan para suministrar energía a las linternas de mano y muchos dispositivos electrónicos comerciales utilizan una sola celda voltaica. Se pueden lograr mayores voltajes mediante múltiples celdas voltaicas en una sola batería, como en el caso de las baterías de 12 V de los automóviles. Cuando las celdas se conectan en serie (con el cátodo de una unido al ánodo de la otra), la batería produce un voltaje que es la suma de las fems de las celdas individuales). Es posible también lograr mayores fems con el uso de múltiples baterías en serie (Figura 20.19 ►). Los electrodos de las baterías se marcan siguiendo la convención que aparece en la figura 20.6, el cátodo está identificado con un signo de más y el ánodo con un signo de menos.

Aunque cualquier reacción de oxidación-reducción espontánea puede funcionar como base para una celda voltaica, fabricar una batería comercial que tenga características específicas de rendimiento puede requerir de bastante ingenio. Las

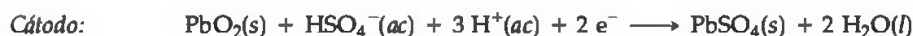
sustancias que se oxidan en el ánodo y que se reducen en el cátodo determinan la fem de una batería, y la vida útil de la batería depende de las cantidades de estas sustancias presentes en la batería. Por lo general una barrera análoga a la barrera porosa que aparece en la figura 20.6 separa el compartimiento del ánodo del compartimiento del cátodo.

Diversas aplicaciones requieren baterías con diferentes propiedades. Por ejemplo, la batería necesaria para encender un automóvil debe ser capaz de suministrar una gran corriente eléctrica durante un tiempo corto. Por otro lado, la batería que da energía a un marcapasos cardíaco debe ser muy pequeña y capaz de suministrar una pequeña pero estable corriente sobre un periodo largo. Algunas baterías son celdas *primarias*, lo que significa que no se pueden recargar. Una celda primaria se debe desechar o reciclar una vez que su fem llega a cero. Una celda *secundaria* se puede recargar desde una fuente de energía externa una vez que la fem se agota.

En esta sección se explicará brevemente algunas de las baterías comunes. Mientras esto sucede, observe cómo los principios explicados hasta aquí en el capítulo ayudan a comprender estas importantes fuentes de energía eléctrica portátil.

Baterías de plomo y ácido

Una batería de automóvil de plomo y ácido de 12 V consta de seis celdas voltaicas en serie, cada una produce 2 V. El cátodo de cada celda consta de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una rejilla metálica. El ánodo de cada celda está compuesto de plomo. Ambos electrodos están sumergidos en ácido sulfúrico. Las reacciones del electrodo que ocurren durante la descarga son



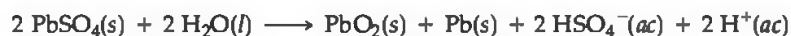
El potencial de celda estándar se puede obtener a partir del potencial de reducción estándar en el apéndice E:

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rejo}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{rejo}}^{\circ}(\text{ánodo}) = (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}$$

Los reactivos Pb y PbO_2 funcionan como los electrodos. Debido a que los reactivos son sólidos, no hay necesidad de separar la celda en compartimientos para el ánodo y cátodo: el Pb y PbO_2 no pueden entrar en contacto directo físico a menos que una placa de electrodos toque al otro. Para mantener los electrodos sin tocarse, se colocan separadores de madera o fibra de vidrio entre ellos (Figura 20.20 ▶).

El uso de una reacción cuyos reactivos y productos sean sólidos tiene otro beneficio. Debido a que los sólidos se excluyen del cociente de la reacción Q , las cantidades relativas de $\text{Pb}(\text{s})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$ y $\text{PbSO}_4(\text{s})$ no tienen efecto sobre la fem de la batería de plomo de almacenamiento, lo que ayuda a la batería a mantener una fem relativamente constante durante la descarga. La fem varía de alguna manera debido a que la concentración de H_2SO_4 varía con la cantidad de descarga de la celda. Como lo indica la ecuación general de reacción de la celda, el H_2SO_4 se consume durante la descarga.

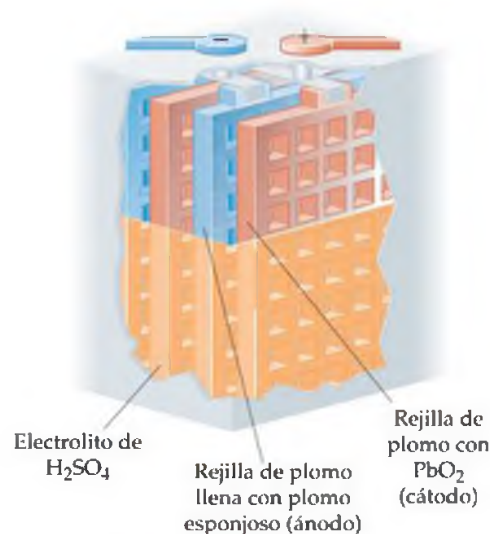
Una ventaja de la batería de plomo y ácido es que se puede recargar. Durante la recarga, se utiliza una fuente externa de energía para invertir el sentido de la reacción general de la celda, lo que regenera $\text{Pb}(\text{s})$ y $\text{PbO}_2(\text{s})$.



En un automóvil el alternador, impulsado por el motor, proporciona la energía necesaria para recargar la batería. La recarga es posible debido a que el PbSO_4 formado durante la descarga se adhiere a los electrodos. Mientras la fuente externa mueve a los electrones de un electrodo al otro, el PbSO_4 se convierte en Pb en un electrodo y PbO_2 en el otro.



▲ **Figura 20.19 Combinación de baterías.** Cuando las baterías se conectan en serie, en la mayoría de las linternas de mano, la fem total es la suma de las fem individuales.



▲ **Figura 20.20 Una batería automotriz de plomo y ácido de 12 V.** Cada par ánodo/cátodo de electrodos en este corte esquemático produce un potencial de alrededor de 2 V. Se conectan en serie seis pares de electrodos, para generar el voltaje de batería deseado.



▲ **Figura 20.21** Vista de un corte de una batería alcalina en miniatura.

Batería alcalina

La batería primaria (no recargable) más común es la batería alcalina. Al año se producen más de 10^{10} baterías alcalinas. El ánodo de esta batería consta de metal zinc en polvo inmovilizado en un gel en contacto con una disolución concentrada de KOH (de ahí el nombre de batería *alcalina*). El cátodo es una mezcla de $\text{MnO}_2(\text{s})$ y grafito, separado del ánodo mediante una tela porosa. La batería está encerrada en una lata de acero para reducir el riesgo de fuga del KOH concentrado. En la figura 20.21 se puede apreciar una vista esquemática de una batería alcalina. Las reacciones de la celda son complejas, pero se puede representar de manera aproximada de la siguiente forma:



La fem de una batería alcalina es de 1.55 V a temperatura ambiente. La batería alcalina proporciona un rendimiento muy superior sobre las antiguas “celdas secas” que estaban basadas en MnO_2 y Zn como las sustancias electroquímicamente activas.

Baterías de níquel-cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio

El crecimiento impresionante de dispositivos electrónicos portátiles de gran demanda de energía, como los teléfonos celulares, las computadoras portátiles y las grabadoras de video han incrementado la demanda de baterías ligeras fáciles de recargar. Una de las baterías recargables más comunes es la de níquel-cadmio (nicad). Durante la descarga el metal cadmio se oxida en el ánodo de la batería mientras el oxihidróxido de níquel $[\text{NiO}(\text{OH})(\text{s})]$ se reduce en el cátodo.



Como en la batería de plomo y ácido, los productos de reacción sólidos se adhieren a los electrodos, lo que permite que las reacciones en los electrodos se puedan invertir durante la carga. Una sola celda voltaica de nicad tiene una fem de 1.30 V. Los paquetes de baterías de nicad por lo general contienen tres o más celdas en serie para producir las fems más altas necesarias en la mayoría de los dispositivos electrónicos.

Las baterías de níquel-cadmio tienen algunos inconvenientes. El cadmio es un metal pesado tóxico. Su uso incrementa el peso de las baterías y representa un riesgo para el ambiente, se producen casi 1.5 miles de millones de baterías al año y éstas se deben reciclar a la larga al no tener la capacidad de recargarse. Algunos de estos problemas se han resuelto mediante el desarrollo de baterías de níquel e hidruro metálico (NiMH). La reacción en el cátodo de las baterías NiMH es la misma que en las baterías de níquel-cadmio, pero la reacción en el ánodo es muy diferente. El ánodo consta de una *aleación* metálica, como el ZrNi_2 , que tiene la capacidad de absorber los átomos de hidrógeno (explicaremos las aleaciones en la sección 23.6). Durante la oxidación en el ánodo, los átomos de hidrógeno pierden electrones, y los iones H^+ resultantes reaccionan con iones OH^- para formar H_2O , un proceso que se invierte durante la carga. La generación actual de automóviles híbridos de gasolina-electricidad, los cuales son impulsados tanto por un motor a gasolina como por un motor eléctrico, utilizan baterías de NiMH para almacenar la energía eléctrica. Las baterías se recargan mediante un motor eléctrico durante el frenado. Debido a la fuerza de las baterías durante la carga y la recarga, las baterías pueden durar hasta 8 años.

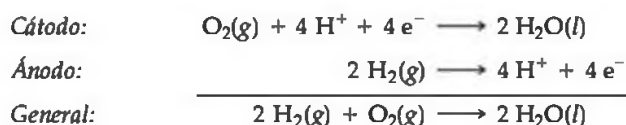
La batería recargable más reciente que tiene un gran uso en los dispositivos electrónicos domésticos es la de ion litio (ion-Li). Estas baterías se encuentran en los teléfonos celulares y las computadoras portátiles. Debido a que el litio es un elemento muy ligero, las baterías de ion-Li alcanzan una *densidad de energía* más grande, la cantidad de energía almacenada por unidad de masa, que las baterías basadas en níquel. La tecnología de las baterías de ion litio es muy diferente a la de las otras baterías que hemos descrito; se basa en la capacidad de los iones Li^+ para insertarse en ciertos sólidos estratificados y ser extraídos de ellos. Por ejemplo, los iones Li^+ se pueden insertar de manera reversible en las capas de grafito (Figura 11.41).

En la mayoría de las celdas comerciales, un electrodo es de grafito o de otro material basado en carbono, y el otro está por lo general hecho de óxido de litio y cobalto (LiCoO_2). Cuando la celda se carga, los iones cobalto se oxidan y los iones Li^+ migran hacia el grafito. Durante la descarga, cuando la batería produce electricidad para su uso, los iones Li^+ migran de manera espontánea desde el ánodo de grafito hacia el cátodo, lo que permite a los electrones fluir a través del circuito externo. Una batería de ion-Li produce un voltaje máximo de 3.7 V, considerablemente mayor que una batería alcalina típica de 1.5 V.

Celdas de combustible de hidrógeno

La energía térmica liberada por la combustión de los combustibles se puede convertir en energía eléctrica. El calor puede convertir agua en vapor, el cual impulsa una turbina, que a su vez hace funcionar un generador. Por lo general, un máximo de sólo el 40% de la energía de la combustión se convierte en electricidad; el resto se pierde como calor. La producción directa de electricidad a partir de los combustibles mediante una celda voltaica podría, en principio, producir una mayor velocidad de conversión de la energía química de la reacción. Las celdas voltaicas que realizan esta conversión mediante el uso de combustibles convencionales, como el H_2 y el CH_4 , se llaman **celdas de combustible**. Estrictamente hablando, las celdas de combustible *no* son baterías debido a que no son sistemas autosuficientes, el combustible debe ser suministrado de manera continua para poder generar electricidad.

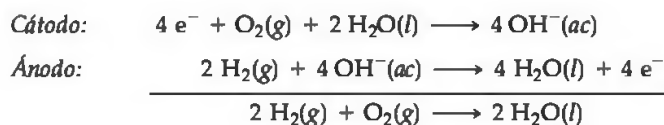
El sistema de celda de combustible más promisorio involucra la reacción de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ para formar $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ como producto único. Estas celdas pueden generar electricidad con el doble de eficiencia que el mejor motor de combustión interna. En condiciones ácidas, las reacciones de electrodo son



La fem estándar de una celda de combustible $\text{H}_2\text{-O}_2$ es de +1.23 V, lo que refleja la gran fuerza motriz para la reacción de H_2 y O_2 para formar H_2O .

En esta celda de combustible (conocida como celda de combustible MIP, por “membrana de intercambio de protones”), el ánodo y el cátodo se separan mediante una delgada membrana de polímero que es permeable a los protones pero no a los electrones. Por lo tanto, la membrana del polímero, actúa como un puente salino. Por lo general, los electrodos están hechos de grafito. Una celda MIP funciona a una temperatura de alrededor de 80 °C. A esta baja temperatura las reacciones electroquímicas por lo general se llevan a cabo de manera muy lenta, así que una capa delgada de platino en cada electrodo cataliza las reacciones.

En condiciones básicas las reacciones de electrodo en la celda de combustible de hidrógeno son



La NASA ha utilizado esta celda básica de combustible de hidrógeno como fuente de energía para sus vehículos espaciales. El hidrógeno y el oxígeno líquidos se almacenan como combustible y el agua, producto de la reacción, la beben los tripulantes del vehículo espacial.

En la figura 20.22 se puede apreciar un dibujo esquemático de una celda de combustible $\text{H}_2\text{-O}_2$ de baja temperatura. Esta tecnología es la base de los vehículos impulsados por celdas de combustible que estudian los principales fabricantes de automóviles. En la actualidad se llevan a cabo un gran número de investigaciones para la mejora de las celdas de combustible. Mucho del esfuerzo está dirigido al desarrollo de celdas de combustible que utilizan combustibles convencionales como los hidrocarburos y alcoholes, los cuales no son tan difíciles de manejar y distribuir como el gas hidrógeno.

▼ **Figura 20.22** Celda de combustible $\text{H}_2\text{-O}_2$ de baja temperatura.

La membrana porosa permite que los iones de H^+ generados por la oxidación de H_2 en el ánodo migren al cátodo, en donde se forma H_2O .

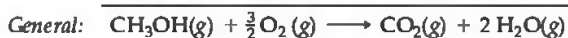


Mientras la celda de combustible de hidrógeno se ha propuesto mucho como una alternativa limpia y eficiente para los motores de combustión interna impulsados por gasolina, el metanol líquido, CH_3OH , es un combustible mucho más atractivo para almacenar y transportar que el gas hidrógeno. Más aún, el metanol es un líquido que se quema sin dejar residuos en el ambiente, y para su uso sólo es necesario hacer modificaciones menores a los motores existentes y contar con la infraestructura para su distribución.

Uno de los aspectos curiosos del metanol como combustible es que para su fabricación se hace uso de dióxido de carbono, una fuente del calentamiento global. (Sección 18.4) El metanol se puede fabricar mediante la combinación de CO_2 y H_2 , aunque en la actualidad el proceso es costoso. Sin embargo, imagine que la síntesis se puede mejorar y que el CO_2 que se utiliza en la síntesis se captura desde los gases de escape de las plantas de energía o incluso directamente de la atmósfera. En tales casos, el CO_2 que se libera al quemar el metanol sería cancelado por el dióxido de carbono capturado para fabricarlo. Así, el proceso sería carbono neutral, lo que significa que no aumentaría la concentración de CO_2

en la atmósfera. El prospecto de un combustible líquido que pudiera reemplazar a los combustibles convencionales sin contribuir al efecto invernadero ha acelerado las investigaciones para reducir el costo de la síntesis del metanol y en el desarrollo y mejora de la tecnología de las celdas de combustible.

Se desarrolló una celda de combustible de metanol directo similar a la celda de combustible de hidrógeno MIP. Las reacciones en la celda son



La celda de combustible de metanol directo actual es muy costosa para utilizarse en los automóviles de pasajeros debido a la cantidad del catalizador de platino que se requiere para funcionar. Sin embargo, las celdas de combustible de metanol pequeñas podrían aparecer en los dispositivos móviles como computadoras o teléfonos celulares en un futuro cercano.

20.8 CORROSIÓN

Las baterías son ejemplos de la manera en que las reacciones de oxidación-reducción espontáneas se pueden utilizar de forma productiva. En esta sección explicaremos las reacciones de oxidación-reducción indeseables que originan la **corrosión** de los metales. Las reacciones de corrosión son reacciones de oxidación-reducción espontáneas en las cuales un metal es atacado por alguna sustancia en su ambiente y se convierte en un compuesto no deseado.

Para casi todos los metales, la oxidación es un proceso termodinámicamente favorable en el aire a temperatura ambiente. Cuando el proceso de oxidación no se inhibe de alguna manera, puede ser muy destructivo para cualquier objeto hecho de metal. Sin embargo, la oxidación puede formar una capa protectora aislante de óxido que impide al metal subyacente que siga reaccionando. Por ejemplo, de acuerdo con el potencial de reducción estándar para el Al^{3+} sería de esperar que el metal aluminio se oxide con mucha facilidad. Sin embargo, las innumerables latas de aluminio para refresco y cerveza que hay en el ambiente son una clara evidencia de que el aluminio experimenta una corrosión química muy lenta. La estabilidad excepcional de este metal activo en el aire se debe a la formación de una delgada capa protectora de óxido, una forma hidratada de Al_2O_3 , en la superficie del metal. La capa de óxido es impermeable al O_2 o al H_2O y por lo tanto protege al metal subyacente de la corrosión futura. El metal magnesio se protege de manera similar. Algunas aleaciones metálicas, como el acero inoxidable, forman también capas protectoras de óxido impermeables. El silicio semiconductor, como se vio en el capítulo 12, forma también con facilidad una capa de SiO_2 protectora que es importante para su uso en los circuitos electrónicos.

Corrosión del hierro

La herrumbre del hierro (Figura 20.23 ◀) es un conocido proceso de corrosión que origina un impacto económico importante. Hasta un 20% del hierro que se produce en Estados Unidos al año se utiliza para reemplazar objetos de hierro que se desechan debido al daño que les ha causado la corrosión.

La corrosión del hierro requiere tanto del oxígeno como del agua. Otros factores, como el pH de la disolución, la presencia de sales, el contacto con metales más difíciles de oxidar que el hierro y el esfuerzo soportado por el metal pueden acelerar la corrosión.

La corrosión del hierro es de naturaleza electroquímica. El proceso de corrosión tiene que ver con la oxidación y la reducción, y el metal por sí mismo conduce electricidad. Así, los electrones se pueden mover a través del metal desde una región en donde ocurre la oxidación hacia otra región en donde ocurre la reducción, como en las celdas voltaicas.



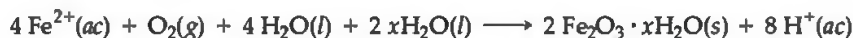
▲ **Figura 20.23 Corrosión.** La corrosión del hierro es un proceso electroquímico de gran importancia económica. El costo anual de la corrosión metálica en Estados Unidos se estima en 70 mil millones de dólares.

Debido a que el potencial de reducción estándar para la reducción del $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ es menos positivo que el de la reducción del O_2 , el $\text{Fe}(\text{s})$ se puede oxidar mediante el $\text{O}_2(\text{g})$.



Una porción del hierro se puede utilizar como un ánodo en el cual ocurre la oxidación del Fe a Fe^{2+} . Los electrones producidos migran a través del metal hacia otra porción de la superficie que actúa como cátodo, en el cual se reduce el O_2 . La reducción del O_2 requiere H^+ , de manera que al disminuir la concentración de H^+ (aumentar el pH) hace que la reducción del O_2 sea menos favorable. El hierro en contacto con una disolución cuyo pH sea mayor a 9 no se corroe.

El Fe^{2+} que se forma en el ánodo finalmente se oxida a Fe^{3+} , el cual forma óxido de hierro(III) hidratado conocido como herrumbre*:



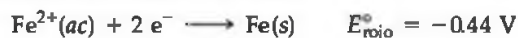
Debido a que por lo general el cátodo es el área que tiene la fuente más grande de O_2 , con frecuencia el herrumbre se deposita ahí. Si se examina detenidamente una pala después de haber estado expuesta al aire húmedo junto con la tierra mojada que se adhiere a la hoja de ésta, podría notar que han ocurrido picaduras bajo la tierra pero el herrumbre se ha formado en otra parte, en donde el O_2 está disponible con más facilidad. El proceso de corrosión se resume en la figura 20.24 ▶.

La corrosión más intensa provocada por la presencia de sales es por lo general evidente en los automóviles en áreas en donde los caminos están saturados de sales durante el invierno. Como un puente salino en una celda voltaica, los iones de la sal proporcionan el electrolito necesario para completar el circuito eléctrico.

Prevención de la corrosión del hierro

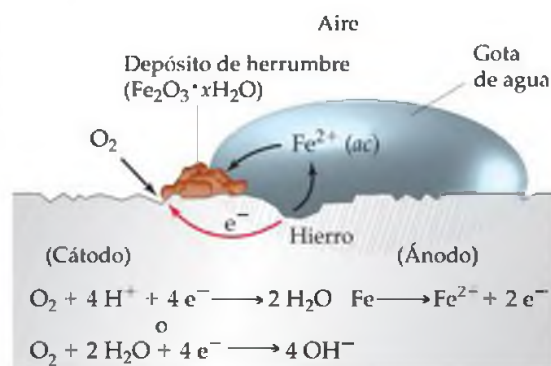
Con frecuencia el hierro se recubre con una capa de pintura u otro metal como el estaño o el zinc para proteger su superficie en contra de la corrosión. Cubrir la superficie con pintura o estaño es tan sólo un medio para evitar que el oxígeno y el agua alcancen la superficie del hierro. Si el recubrimiento del hierro se rompe y se expone al oxígeno y al agua, comenzará la corrosión.

El *hierro galvanizado*, que es hierro recubierto con una capa delgada de zinc, utiliza los principios de la electroquímica para proteger el hierro de la corrosión incluso después de que se rompe el recubrimiento superficial. Los potenciales de reducción estándar del hierro y del zinc son

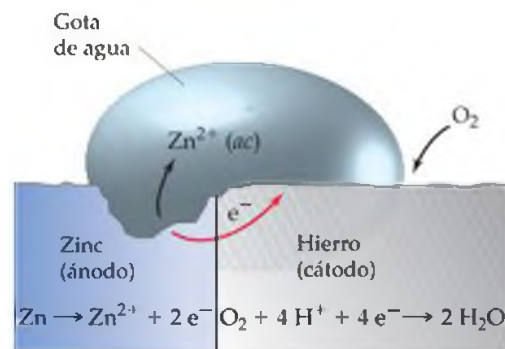


Debido a que el valor de E_{rojo}° para la reducción del Fe^{2+} es menos negativo (más positivo) que el de la reducción de Zn^{2+} , el Fe^{2+} es más fácil de reducir que el Zn^{2+} . Por el contrario, el $\text{Zn}(\text{s})$ es más fácil de oxidar que el $\text{Fe}(\text{s})$. De esta manera, aun cuando se rompa el recubrimiento del zinc y el hierro galvanizado se exponga al oxígeno y al agua, el zinc, que por lo general se oxida con facilidad, actúa como el ánodo y se corroe en lugar del hierro. El hierro actúa como el cátodo en el cual se reduce el O_2 , como aparece en la figura 20.25 ▶.

La protección de un metal de la corrosión al convertirlo en el cátodo en una celda electroquímica se conoce como **protección catódica**. El metal que se oxida al proteger el cátodo se llama **ánodo de sacrificio**. Con frecuencia la manera de proteger las tuberías subterráneas en contra de la corrosión es convirtiendo a la tubería en el cátodo de una celda voltaica. Se colocan

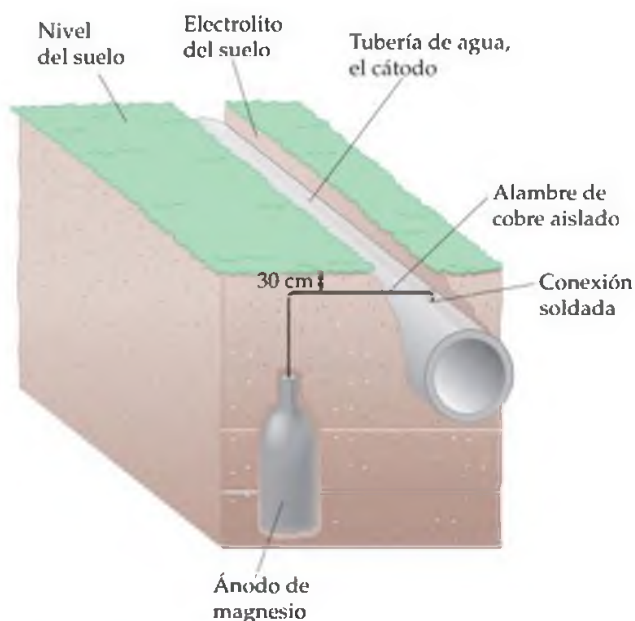


▲ **Figura 20.24** Corrosión del hierro en contacto con agua.



▲ **Figura 20.25** Protección catódica del hierro en contacto con el zinc.

*Con frecuencia, los compuestos metálicos que se obtienen a partir de una disolución acuosa tienen agua asociada con ellos. Por ejemplo, el sulfato de cobre(II) se cristaliza del agua con cinco moles de agua por mol de CuSO_4 . Esta fórmula se representa como $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Tales compuestos se llaman **hidratos**. ➡ Sección 13.1) La herrumbre es un hidrato de óxido de hierro(III) con una cantidad variable de agua de hidratación. Este contenido variable de agua se representa mediante la fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.



▲ **Figura 20.26 Protección catódica de una tubería de hierro para agua.** Una mezcla de yeso, sulfato de sodio y arcilla rodea al ánodo de magnesio para facilitar la conductividad de los iones. En efecto, la tubería, es el cátodo de una celda voltaica.

piezas de un metal activo como el magnesio a lo largo de la tubería conectadas a través de un alambre como aparece en la figura 20.26 ◀. En los suelos húmedos, en donde puede ocurrir la corrosión, el metal activo actúa como ánodo y el tubo experimenta protección catódica.

PIÉNSELO UN POCO

Basado en los potenciales de reducción estándar de la tabla 20.1, ¿cuál de los siguientes metales puede proporcionar la protección catódica para el hierro: Al, Cu, Ni, Zn?

20.9 ELECTRÓLISIS

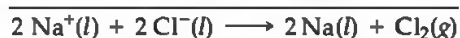
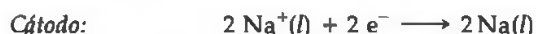
Las celdas voltaicas se basan en reacciones de oxidación-reducción espontáneas. Por el contrario, es posible utilizar energía eléctrica para ocasionar que ocurran reacciones de oxidación-reducción no espontáneas. Por ejemplo, la electricidad se puede utilizar para descomponer cloruro de sodio fundido en sus elementos componentes:



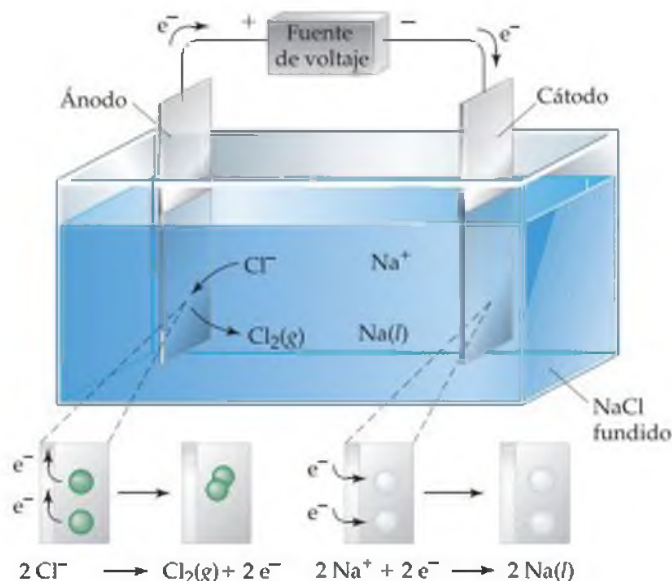
Dichos procesos, que son impulsados por una fuente externa de energía eléctrica, se llaman **reacciones de electrólisis** y se llevan a cabo en las **celdas electrolíticas**.

Una celda electrolítica consta de dos electrodos en una disolución o una sal fundida. Una batería o alguna otra fuente de corriente eléctrica directa actúa como una bomba de electrones, cediendo los electrones hacia un electrodo y aceptándolos desde el otro. Al igual que en las celdas voltaicas, el electrodo en el cual se efectúa la reducción se llama el **cátodo**, y el electrodo en el cual efectúa la oxidación se llama **ánodo**.

En la electrólisis de NaCl fundido que aparece en la figura 20.27 ▼, en el cátodo, los iones Na^+ aceptan los electrones y se reducen a Na. Como los iones Na^+ cerca del cátodo se reducen, los iones adicionales de Na^+ migran hacia él. De manera similar, existe movimiento neto de iones Cl^- hacia el ánodo, en donde se oxidan. Las reacciones de electrodo para la electrólisis del NaCl fundido se resumen de la siguiente manera:



► **Figura 20.27 Electrólisis del cloruro de sodio fundido.** Los iones Cl^- se oxidan a $\text{Cl}_2(g)$ en el ánodo y los iones Na^+ se reducen a $\text{Na}(l)$ en el cátodo. El NaCl puro se funde a 801 °C.



Observe la forma en la cual la fuente de voltaje está conectada a los electrodos de la figura 20.27. En una celda voltaica (o cualquier otra fuente de corriente directa) los electrones se mueven desde la terminal negativa (Figura 20.6). Así, el electrodo de la celda electrolítica que está conectado a la terminal negativa de la fuente de voltaje es el cátodo de la celda; recibe los electrones que se utilizan para reducir una sustancia. Los electrones que se eliminan durante el proceso de oxidación en el ánodo viajan hacia la terminal positiva de la fuente de voltaje, con ello se completa el circuito de la celda.

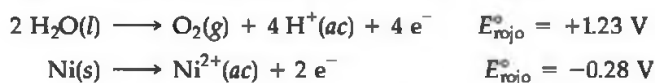
La electrólisis de las sales fundidas es un importante proceso industrial para la producción de metales activos como el magnesio, el sodio y el aluminio. Veremos más acerca de esto en el capítulo 23, cuando expliquemos la refinación de las menas en metales.

Debido a los altos puntos de fusión de las sustancias iónicas, la electrólisis de las sales fundidas requiere temperaturas muy altas. (Sección 11.8) ¿Se obtienen los mismos productos si se electroliza la disolución de una sal en lugar de la sal fundida? Con frecuencia la respuesta es no; la electrólisis de una disolución acuosa es complicada por la presencia de agua, debido a que tenemos que considerar si el agua se oxida para formar O_2 o se reduce para formar H_2 en lugar de los iones de la sal. Estas reacciones también dependen del pH.

Hasta ahora durante la explicación de la electrólisis, se han encontrado sólo electrodos que están *inertes*; es decir, no experimentan reacción pero actúan solamente como la superficie en donde se llevan a cabo la oxidación y la reducción. Sin embargo, diversas aplicaciones prácticas de electroquímica están basadas en electrodos *activos*, electrodos que participan en el proceso de la electrólisis. Por ejemplo, la *electrodeposición* (o *galvanoplastia*) utiliza el proceso de electrólisis para depositar una delgada capa de un metal sobre otro metal para mejorar la belleza o la resistencia a la corrosión (Figura 20.28 ▲). Es posible ilustrar los principios de la electrólisis con electrodos activos mediante la descripción de la forma en que se deposita electrolíticamente el níquel sobre una pieza de acero.

En la figura 20.29 ► se ilustra la celda electrolítica para el experimento de galvanoplastia. El ánodo de la celda es una tira de metal níquel y el cátodo es la pieza de acero que será galvanizada. Los electrodos están sumergidos en una disolución de $NiSO_4(ac)$. ¿Qué sucede con los electrodos cuando se conecta la fuente externa de voltaje? La reducción sucede en el cátodo. El potencial de reducción estándar de Ni^{2+} ($E_{rojo}^{\circ} = -0.28$ V) es menos negativo que el de H_2O ($E_{rojo}^{\circ} = -0.83$ V), de manera que el Ni^{2+} se reducirá de preferencia en el cátodo.

En el ánodo debemos considerar qué sustancias pueden oxidarse. Para la disolución $NiSO_4(ac)$, sólo el disolvente H_2O se oxida con facilidad ya que ni el Ni^2 ni el SO_4^{2-} pueden oxidarse (ambos cuentan ya con sus elementos en su estado de oxidación más alto posible). Sin embargo, los átomos de Ni en el ánodo pueden experimentar oxidación. Así, los dos posibles procesos de oxidación son



en donde los potenciales son los potenciales de reducción estándar de estas reacciones. Debido a que ésta es una oxidación, se favorece la media-reacción con el valor de E_{rojo}° más negativo (recuerde que el resumen de comportamiento de la figura 20.14: los agentes reductores más fuertes, los cuales son sustancias que se oxidan más fácilmente, tienen los valores más negativos de E_{rojo}°). Es posible reducir las reacciones en los electrodos como



Si se aprecia la reacción general, parecería como si nada hubiera ocurrido. Sin embargo, durante la electrólisis se transfieren átomos de Ni desde el ánodo de Ni hacia el cátodo de acero, y deposita una capa delgada de átomos de níquel sobre el electrodo de acero. La fem estándar de la reacción general es $E_{celda}^{\circ} = E_{rojo}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{rojo}^{\circ}(\text{ánodo}) = 0$. Sólo se necesita una fem pequeña para proporcionar el “empuje”



(a)



(b)

▲ **Figura 20.28 Electrodeposición de artículos de plata.** (a) Los objetos de plata se retiran del baño de electrodeposición. (b) El producto final ya pulido.



▲ **Figura 20.29 Celda electrolítica con un electrodo metálico activo.** El níquel del ánodo se disuelve para formar $Ni^{2+}(ac)$. En el cátodo se reduce el $Ni^{2+}(ac)$ y forma un “depósito o chapa” de níquel sobre el cátodo.



▲ **Figura 20.30** Relación entre la carga y la cantidad de reactivo y producto en las reacciones de electrólisis. Este diagrama de flujo muestra las etapas relacionadas con la cantidad de carga eléctrica empleada en la electrólisis para las cantidades de sustancias que se oxidan o se reducen.

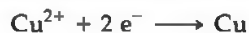
para transferir los átomos de níquel desde un electrodo hacia el otro. En el capítulo 23 se explicará con más detalle la utilidad de la electrólisis con electrodos activos como un medio para purificar los metales en bruto.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

La estequiometría de una media-reacción muestra cuántos electrones se requieren para lograr un proceso electrolítico. Por ejemplo, la reducción del Na^+ a Na es un proceso de un electrón:



De esta manera, 1 mol de electrones deposita 1 mol de Na metálico, 2 moles de electrones depositan 2 moles de Na metálico, y así sucesivamente. De manera similar, son necesarios 2 moles de electrones para producir 1 mol de cobre a partir de Cu^{2+} , y son necesarios 3 moles de electrones para producir 1 mol de aluminio a partir de Al^{3+} .



Para cualquier media-reacción, la cantidad de una sustancia que se reduce o se oxida en una celda electrolítica es directamente proporcional al número de electrones que se introducen en la celda.

Por lo general, la cantidad de carga que pasa a través de un circuito eléctrico, como el de una celda electrolítica, se mide en *coulombs*. Como se mencionó en la sección 20.5, la carga de 1 mol de electrones es 96,485 C (1 faraday). Un coulomb es la cantidad de carga que pasa por un punto en un circuito en 1 s cuando la corriente es de 1 ampere (A). Por lo tanto, se puede obtener el número de coulombs que pasa a través de una celda al multiplicar al amperaje y el tiempo transcurrido en segundos.

$$\text{Coulombs} = \text{amperes} \times \text{segundos} \quad [20.18]$$

La figura 20.30 ▲ muestra la manera en que las cantidades de las sustancias que se producen o se consumen en la electrólisis están relacionadas con la cantidad de carga eléctrica que se utiliza. Las mismas relaciones se pueden aplicar a las celdas voltaicas. En otras palabras, los electrones se pueden representar como reactivos en las reacciones de electrólisis.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.14 | Relación de la carga eléctrica y de la cantidad de electrólisis

Calcule el número de gramos de aluminio producidos en 1.00 h mediante la electrólisis de AlCl_3 fundido si la corriente eléctrica es de 10.0 A.

SOLUCIÓN

Análisis: Se indica que se electróliza el AlCl_3 para producir Al y se pide calcular el número de gramos de Al que se producen en 1.00 h con 10.0 A.

Estrategia: La figura 20.30 proporciona un mapa de ruta del problema. Primero el producto del amperaje y el tiempo en segundos da el número de coulombs de carga eléctrica que se utilizan (Ecuación 20.18). Segundo, los coulombs se pueden convertir con la constante de Faraday ($F = 96,485 \text{ C/mol electrones}$) que indique el número de moles de electrones que se proporcionan. Tercero, la reducción de 1 mol de Al^{3+} a Al requiere 3 moles de electrones. De esta manera podemos utilizar el número de moles de electrones para calcular el número de moles de Al metálico que produce. Por último, se convierten los moles de Al en gramos.

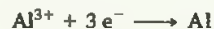
Resolución: Primero, se calculan los coulombs de carga eléctrica que se pasan a través de la celda electrolítica:

$$\text{Coulombs} = \text{amperes} \times \text{segundos} = (10.0 \text{ A})(1.00 \text{ h}) \frac{(3600 \text{ s})}{\text{h}} = 3.60 \times 10^4 \text{ C}$$

Segundo, se calcula el número de moles de electrones que pasan al interior de la celda:

$$\text{Moles } \text{e}^- = (3.60 \times 10^4 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{e}^-}{96,485 \text{ C}} \right) = 0.373 \text{ mol } \text{e}^-$$

Tercero, se relacionan los números de moles de electrones con el número de moles de aluminio que se forman, con la media-reacción para reducción de Al^{3+} .



Así, se requieren 3 moles de electrones (3 F de carga eléctrica) para formar 1 mol de Al :

$$\text{Moles Al} = (0.373 \text{ mol e}^-) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-} \right) = 0.124 \text{ mol Al}$$

Por último, se convierten los moles en gramos:

$$\text{Gramos Al} = (0.124 \text{ mol Al}) \left(\frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) = 3.36 \text{ g Al}$$

Debido a que cada etapa tiene que ver con una multiplicación por un nuevo factor, las etapas se pueden combinar en una sola secuencia de factores:

$$\text{Gramos Al} = (3.60 \times 10^4 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ mol e}^-}{96,485 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-} \right) \left(\frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) = 3.36 \text{ g Al}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) La media-reacción para la formación de magnesio metálico por medio de la electrólisis de MgCl_2 fundido es $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$. Calcule la masa del magnesio que se forma al paso de una corriente de 60.0 A durante un periodo de $4.00 \times 10^3 \text{ s}$. (b) ¿Cuántos segundos se requieren para producir 50.0 g de Mg a partir de MgCl_2 si la corriente es de 100.0 A?

Respuestas: (a) 30.2 g de Mg , (b) $3.97 \times 10^3 \text{ s}$.

Trabajo eléctrico

Hasta aquí se ha visto que un valor positivo de E se asocia con un valor negativo para el cambio de energía libre y, por tanto, con un proceso espontáneo. También se sabe que para cualquier proceso espontáneo, ΔG es una medida del trabajo útil máximo, $w_{\text{máx}}$, que se puede obtener de un proceso: $\Delta G = w_{\text{máx}}$. (Sección 5.2) Debido a que $\Delta G = -nFE$, el trabajo eléctrico útil máximo que se puede obtener de una celda voltaica es

$$w_{\text{máx}} = -nFE \quad [20.19]$$

La fem de celda, E , es un número positivo para una celda voltaica, de modo que $w_{\text{máx}}$ es un número negativo para una celda voltaica. El trabajo realizado por un sistema sobre su entorno se indica mediante un signo negativo para w . (Sección 5.2) De esta manera, el valor negativo para $w_{\text{máx}}$ significa que la celda voltaica realiza trabajo sobre su entorno.

En una celda electrolítica se utiliza una fuente externa de energía para lograr que se lleve a cabo un proceso electroquímico no espontáneo. En este caso ΔG es positivo y E_{celda} es negativo. Para forzar a que se lleve a cabo el proceso, es necesario aplicar un potencial externo, E_{ext} , el cual debe ser mayor en magnitud que E_{celda} : $E_{\text{ext}} > -E_{\text{celda}}$. Por ejemplo, si un proceso no espontáneo tiene $E_{\text{celda}} = -0.9 \text{ V}$, entonces el potencial externo E_{ext} debe ser mayor a 0.9 V para que el proceso se lleve a cabo.

Cuando se aplica un potencial externo E_{ext} a una celda, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. La cantidad de trabajo realizado está dada por

$$w = nFE_{\text{ext}} \quad [20.20]$$

A diferencia de la ecuación 20.19, no existe signo menos en la ecuación 20.20. El trabajo calculado en la ecuación 20.20 será un número positivo debido a que su entorno realiza trabajo sobre el sistema. La cantidad n en la ecuación 20.20 es el número de moles de electrones forzados a entrar en el sistema mediante un potencial externo. El producto $n \times F$ es la carga eléctrica total suministrada al sistema por la fuente externa de electricidad.

El trabajo eléctrico se puede expresar en términos de unidades de energía de watt por tiempo. El watt (W) es una unidad de potencia eléctrica (es decir, la velocidad de gasto de energía).

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$$

De esta forma, un watt-segundo es un joule. La unidad utilizada por las compañías proveedoras de electricidad es el kilowatt-hora (kWh), la cual es igual a $3.6 \times 10^6 \text{ J}$.

$$1 \text{ kWh} = (1000 \text{ W})(1 \text{ h}) \left(\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right) \left(\frac{1 \text{ J/s}}{1 \text{ W}} \right) = 3.6 \times 10^6 \text{ J} \quad [20.21]$$

Mediante estas consideraciones, podemos calcular el trabajo máximo que se puede obtener de las celdas voltaicas y el trabajo mínimo necesario para lograr que se lleven a cabo las reacciones de electrólisis deseadas.

■ EJERCICIO RESUELTO 20.15 | Cálculo de energía en kilowatt-horas

Calcule el número de kilowatt-horas necesarios para producir 1.0×10^3 kg de aluminio mediante electrólisis de Al^{3+} si se aplica un voltaje de 4.50 V.

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene la masa de Al producida a partir de Al^{3+} y el voltaje aplicado y se pide calcular la energía, en kilowatt-horas necesarios para la reducción.

Estrategia: A partir de la masa de Al, es posible calcular primero el número de moles de Al y luego el número de coulombs necesarios para obtener dicha masa. Luego es posible utilizar la ecuación 20.20, $w = nFE_{\text{ext}}$, donde nF es la carga total en coulombs y E_{ext} es el potencial aplicado, 4.50 V.

Resolución: Primero, es necesario calcular nF , el número de coulombs necesarios:

$$\begin{aligned}\text{Coulombs} &= (1.00 \times 10^3 \text{ kg Al}) \left(\frac{1000 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}} \right) \left(\frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{96,485 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} \right) \\ &= 1.07 \times 10^{10} \text{ C}\end{aligned}$$

Ahora, es posible calcular w . Al hacerlo, se deben aplicar varios factores de conversión, incluyendo la ecuación 20.21, la cual da la conversión entre kilowatt-horas y joules:

$$\begin{aligned}\text{Kilowatt-horas} &= (1.07 \times 10^{10} \text{ C})(4.50 \text{ V}) \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C} \cdot \text{V}} \right) \left(\frac{1 \text{ kWh}}{3.6 \times 10^6 \text{ J}} \right) \\ &= 1.34 \times 10^4 \text{ kWh}\end{aligned}$$

Comentario: Esta cantidad de energía no incluye la energía utilizada para extraer, transportar y procesar la mena de aluminio, ni para mantener fundido el baño electrolítico durante la electrólisis. Una celda electrolítica típica utilizada para reducir una mena de aluminio a aluminio metálico tiene sólo 40% de eficiencia, con el 60% de energía eléctrica disipada como calor. Por esta razón, se requieren aproximadamente 33 kWh de electricidad para producir 1 kg de aluminio. La industria del aluminio consume cerca del 2% de la energía eléctrica generada en Estados Unidos. Debido a que esta energía se utiliza principalmente para reducir el aluminio, el reciclado de este metal ahorra grandes cantidades de energía.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el número de kilowatt-horas de electricidad requeridos para producir 1.00 kg de Mg a partir de la electrólisis de MgCl_2 fundido si se aplica una fem de 5.00 V. Asuma que el proceso es 100% eficiente.

Respuesta: 11.0 kWh.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

La K_{ps} a 298 K del fluoruro de hierro(II) es 2.4×10^{-6} . (a) Escriba la media-reacción que genera los productos probables de la reducción de dos electrones del $\text{FeF}_2(\text{s})$ en agua. (b) Utilice el valor de K_{ps} y el potencial de reducción estándar de $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ para calcular el potencial de reducción estándar para la media-reacción del inciso (a). (c) Explique la diferencia en el potencial de reducción para la media-reacción del inciso (a) con el de $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$.

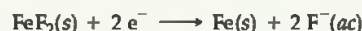
SOLUCIÓN

Análisis: Será necesario combinar lo que se sabe respecto a las constantes de equilibrio y la electroquímica para obtener los potenciales de reducción.

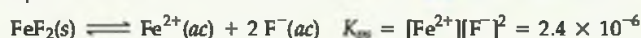
Estrategia: Para (a) es necesario determinar cuál ion, Fe^{2+} o F^- , es más probable que se reduzca por 2 electrones y escriba la reacción general para $\text{FeF}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow ?$ Para (b) es necesario escribir la reacción de K_{ps} y manipularla para obtener E° para la reacción en (a). Para (c) es necesario revisar los resultados de (a) y (b).

Resolución:

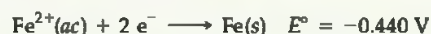
(a) El fluoruro de hierro(II) es una sustancia iónica que consta de iones Fe^{2+} y F^- . Se pide predecir en dónde pudieran adicionarse dos electrones a FeF_2 . No es posible imaginar la adición de electrones a los iones F^- para formar F^{2-} , por lo que es más probable la reducción de iones Fe^{2+} a $\text{Fe}(\text{s})$. Por lo tanto se predice la media-reacción



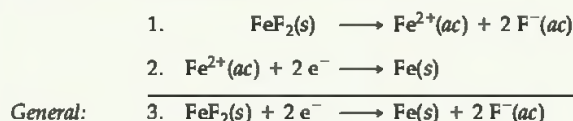
(b) El valor K_{ps} hace referencia al siguiente equilibrio:  (Sección 17.4)



Se pide también el uso del potencial de reducción estándar de Fe^{2+} , cuya media-reacción y voltaje estándar aparecen en el apéndice E:



Recuerde que de acuerdo con la ley de Hess, es posible adicionar reacciones para obtener la que se desea y es posible adicionar cantidades termodinámicas como ΔH y ΔG para resolver para la entalpía o la energía libre de la reacción deseada.  (Sección 5.6) Observe en este caso que si se adiciona la reacción de K_{ps} a la media-reacción de reducción estándar para Fe^{2+} , se obtiene la reacción deseada:



La reacción 3 es todavía una media-reacción, de manera que se aprecian los electrones libres.

Si se conoce ΔG° para las reacciones 1 y 2, es posible sumarlas para obtener ΔG° para la reacción 3. Recuerde que es posible relacionar ΔG° a E° por $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ y con K mediante $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Se conoce K para la reacción 1; ésta es la K_{ps} . Se conoce E° para la reacción 2. Por lo tanto es posible calcular ΔG° para las reacciones 1 y 2.

Reacción 1:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(8.314 \text{ J/K mol})(298 \text{ K}) \ln(2.4 \times 10^{-6}) = 3.21 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

Reacción 2:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(2 \text{ mol})(96,485 \text{ C/mol})(-0.440 \text{ J/C}) = 8.49 \times 10^4 \text{ J}$$

(Recuerde que 1 volt es 1 joule por coulomb).

Luego, ΔG° para la reacción 3, la que se desea es igual a $3.21 \times 10^4 \text{ J}$ (para un mol de FeF_2) + $8.49 \times 10^4 \text{ J} = 1.17 \times 10^5 \text{ J}$. Es posible convertirla fácilmente a E° a partir de la relación $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$:

$$1.17 \times 10^5 \text{ J} = -(2 \text{ mol})(96,485 \text{ C/mol}) E^\circ$$

$$E^\circ = -0.606 \text{ J/C} = -0.606 \text{ V}$$

(c) El potencial de reducción estándar para FeF_2 (-0.606 V) es más negativo que para el de Fe^{2+} (-0.440 V), lo que indica que la reducción de FeF_2 es un proceso menos favorable. Cuando se reduce FeF_2 , no sólo se reducen los iones Fe^{2+} sino también se rompe el sólido iónico. Debido a que se debe superar esta energía adicional, la reducción de FeF_2 es menos favorable que la reducción de Fe^{2+} .

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 20.1 Este capítulo se enfoca en la **electroquímica**, la rama de la química que relaciona la electricidad y las reacciones químicas. La electroquímica involucra las reacciones de oxidación-reducción, también llamadas reacciones redox. Estas reacciones implican un cambio en el estado de oxidación de uno o más elementos. En cada reacción de oxidación-reducción una sustancia se oxida (su estado de oxidación o número, aumenta) y una sustancia se reduce (su estado o número de oxidación, disminuye). La sustancia que se oxida se conoce como **agente reductor** o **reductor**, debido a que provoca la reducción de alguna otra sustancia. De manera similar, la sustancia que se reduce se conoce como **agente oxidante** u **oxidante**, debido a que provoca la oxidación de alguna otra sustancia.

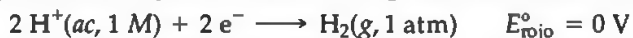
Sección 20.2 Una reacción de oxidación-reducción se puede balancear mediante la división de la reacción en dos **medias-reacciones**, una para la oxidación y otra para la reducción. Una media-reacción es una ecuación química balanceada que incluye electrones. En las medias-reacciones de oxidación los electrones están en el lado del producto

(derecho) de la reacción; es posible visualizar que estos electrones se transfieren de una sustancia al oxidarse. En las medias-reacciones de reducción los electrones se encuentran en el lado del reactivo (izquierdo) de la reacción. Cada media-reacción se balancea por separado, y se combinan las dos con los coeficientes apropiados para balancear los electrones en cada lado de la ecuación.

Sección 20.3 Una **celda voltaica** (o **galvánica**) utiliza reacciones de oxidación-reducción espontáneas para generar electricidad. Con frecuencia, en una celda voltaica las medias-reacciones de oxidación y de reducción ocurren en compartimientos separados. Cada compartimiento tiene una superficie sólida llamada **electrodo**, en donde ocurre la media-reacción. Al electrodo en donde ocurre la oxidación se le llama **ánodo**; la reducción ocurre en el **cátodo**. Los electrones que se liberan en el ánodo fluyen a través de un circuito externo (en donde realizan trabajo eléctrico) hacia el cátodo. La neutralidad eléctrica en la disolución se mantiene mediante la migración de iones entre los dos compartimientos a través de un dispositivo como el puente salino.

Sección 20.4 Una celda voltaica genera una fuerza electromotriz (fem) que mueve los electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través de un circuito externo. El origen de la fem es la diferencia entre la energía potencial eléctrica de los dos electrodos en la celda. A la fem de una celda se le llama **potencial de celda**, E_{celda} , y se mide en volts. Al potencial de celda bajo condiciones estándar se le llama **fem estándar** o **potencial de celda estándar**, y se designa como E_{celda}° .

Es posible asignar un **potencial de reducción estándar**, E_{rojo}° , para una media-reacción individual. Esto se logra al comparar el potencial de la media-reacción con el del **electrodo de hidrógeno estándar (EHE)**; el cual tiene $E_{\text{rojo}}^{\circ} = 0 \text{ V}$ por definición y está basado en la siguiente media-reacción:



El potencial de celda estándar de una celda voltaica es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar de las medias-reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo: $E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{cátodo}) - E_{\text{rojo}}^{\circ}(\text{ánodo})$. El valor de E_{celda}° es positivo para una celda voltaica.

Para una media-reacción de reducción, E_{rojo}° es una medida de la tendencia a que la reducción se lleve a cabo; mientras más positivo sea el valor de E_{rojo}° , más grande es la tendencia de la sustancia a reducirse. Así, E_{rojo}° proporciona una medida de la fuerza oxidante de una sustancia. El flúor (F_2) tiene el valor más positivo para E_{rojo}° y es el agente oxidante más fuerte. Las sustancias que son agentes oxidantes fuertes generan productos que son agentes reductores débiles y viceversa.

Sección 20.5 La fem, E , está relacionada con el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG : $\Delta G = -nFE$, donde n es el número de electrones que se transfieren durante el proceso de oxidación-reducción y F es la **constante de Faraday**, definida como la cantidad de carga eléctrica en una mol de electrones. Esta cantidad de carga es de 1 **faraday (F)**: $1 \text{ F} = 96,485 \text{ C/mol}$. Debido a que E está relacionado con ΔG , el signo de E indica si un proceso de oxidación-reducción es espontáneo: $E > 0$ indica un proceso espontáneo y $E < 0$ indica un proceso no espontáneo. Debido a que ΔG también está relacionada con la constante de equilibrio para una reacción ($\Delta G = -RT \ln K$), es posible relacionar también E con K .

Sección 20.6 La fem de una reacción de oxidación-reducción varía con la temperatura y con las concentraciones de los reactivos y de los productos. La **ecuación de Nernst** relaciona la fem bajo condiciones no estándares con la fem estándar y el cociente de reacción Q :

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q = E^{\circ} - (0.0592/n) \log Q$$

El factor 0.0592 es válido cuando $T = 298 \text{ K}$. Una **celda de concentración** es una celda voltaica en la cual la misma media-reacción ocurre tanto en el ánodo como en el cátodo pero con diferentes concentraciones de reactivos en cada compartimiento.

En el equilibrio, $Q = K$ y $E = 0$. Por lo tanto, la fem estándar se relaciona con la constante de equilibrio.

Sección 20.7 Una **batería** es una fuente de energía electroquímica autosuficiente que contiene una o más celdas voltaicas. Las baterías están basadas en una variedad de reacciones de oxidación-reducción diferentes. Se explicaron diversas baterías comunes. La batería de plomo y ácido, la batería de níquel-cadmio, la batería de níquel-hidruro metálico y la batería de ion litio son ejemplos de baterías recargables. La celda alcalina seca común no es recargable. Las **celdas de combustible** son celdas voltaicas que utilizan reacciones de oxidación-reducción en las cuales los reactivos tales como el H_2 tienen que suministrarse de manera continua a la celda para generar voltaje.

Sección 20.8 Los principios electroquímicos nos ayudan a comprender la **corrosión**, las reacciones indeseables de oxidación-reducción en las cuales se ataca a un metal mediante alguna sustancia en su ambiente. La corrosión del hierro en herrumbre es provocada por la presencia de agua y oxígeno, y se acelera mediante la presencia de electrolitos, tales como la sal para los caminos. La protección de un metal al ponerlo en contacto con otro metal que experimenta oxidación con más facilidad se llama **protección catódica**. Por ejemplo, el hierro galvanizado se recubre con una delgada capa de zinc; debido a que el zinc se oxida con mayor facilidad que el hierro, el zinc actúa como un ánodo de sacrificio en la reacción de oxidación-reducción.

Sección 20.9 Una **reacción electrolítica**, la cual se lleva a cabo en una **celda electrolítica**, utiliza una fuente externa de electricidad para llevar a cabo una reacción electroquímica no espontánea. La terminal negativa de una fuente externa se conecta al cátodo de la celda y la terminal positiva al ánodo. El medio que transporta la corriente dentro de una celda electrolítica puede ser tanto una sal fundida como una disolución electrolítica. Por lo general, los productos de la electrólisis se pueden predecir mediante la comparación de los potenciales de reducción asociados con posibles procesos de oxidación y reducción. Los electrodos en una celda electrolítica pueden ser activos, lo que significa que un electrodo puede involucrarse en la reacción electrolítica. Los electrodos activos son importantes en la electrodeposición (galvanoplastia) y en los procesos metalúrgicos.

La cantidad de las sustancias que se forman durante la electrólisis se puede calcular mediante la consideración del número de electrones involucrados en la reacción de oxidación-reducción y la cantidad de carga eléctrica que pasa en la celda. La máxima cantidad de trabajo eléctrico que produce una celda voltaica está dada por el producto de la carga total suministrada, nF , y la fem, E : $w_{\text{máx}} = -nFE$. El trabajo realizado en una electrólisis está dado por $w = nFE_{\text{ext}}$, donde E_{ext} es el potencial externo aplicado. El **watt** es una unidad de potencia: $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$. Con frecuencia el trabajo eléctrico se mide en kilowatt-horas.

HABILIDADES CLAVE

- Identificar la oxidación, la reducción, el agente oxidante, el agente reductor en una ecuación química.
- Completar y balancear las ecuaciones de oxidación-reducción con el método de las medias-reacciones.
- Esquematizar una celda voltaica e identificar su cátodo, ánodo y las direcciones en las que se mueven los electrones y los iones.
- Calcular las fems estándar (potenciales de celda), E_{celda}° , a partir de los potenciales de reducción estándar.

- Utilizar los potenciales de reducción para predecir si una reacción de oxidación-reducción es espontánea.
- Relacionar E°_{celda} con ΔG° y las constantes de equilibrio.
- Calcular la fem bajo condiciones no estándares.
- Describir las reacciones en las celdas electrolíticas.
- Relacionar las cantidades de productos y reactivos en las reacciones de oxidación-reducción a la carga eléctrica.

ECUACIONES CLAVE

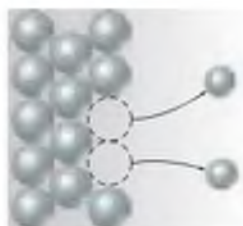
- $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{rejo}} (\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{rejo}} (\text{ánodo})$ [20.8] Relación de la fem estándar con los potenciales de reducción estándar de las medias-reacciones de reducción (cátodo) y oxidación (ánodo)
- $\Delta G = -nFE$ [20.11] Relación de la energía libre y la fem
- $E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$ ($T = 298 \text{ K}$) [20.16] La ecuación de Nernst, que expresa el efecto de la concentración en un potencial de celda

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

20.1 En el concepto de Brønsted-Lowry respecto a los ácidos y las bases, las reacciones ácido-base se visualizan como reacciones de transferencia de protones. Mientras más fuerte sea el ácido, más débil es su base conjugada. ¿De qué maneras son análogas las reacciones de oxidación-reducción? [Secciones 20.1 y 20.2]

20.2 Considere la reacción en la figura 20.3. Describa qué sucedería si (a) la disolución que contiene es sulfato de cadmio y el metal es zinc, (b) la disolución contiene nitrato de plata y el metal es cobre. [Sección 20.3]

20.3 El diagrama siguiente representa una vista molecular de un proceso que ocurre en un electrodo dentro de una celda voltaica.

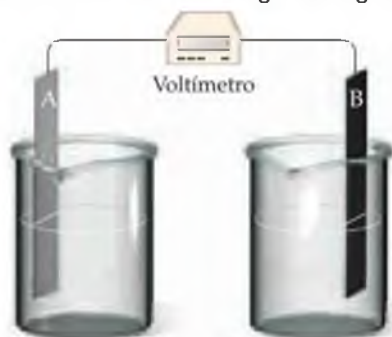


(a) ¿El proceso representa una oxidación o una reducción? (b) ¿El electrodo es un ánodo o un cátodo? (c) ¿Por qué los átomos en el electrodo están representados por esferas más grandes que los iones en la disolución? [Sección 20.3]

20.4 Suponga que desea construir una celda voltaica que utilice las siguientes medias-reacciones:



Comienza con la imagen incompleta que aparece abajo, en la cual los electrodos están sumergidos en agua.



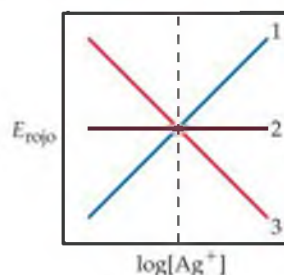
(a) ¿Qué adiciones debe hacer a la celda para generar una fem estándar? (b) ¿Qué electrodo funciona como el cátodo? (c) ¿En qué dirección se mueven los electrones a través de un circuito externo? (d) ¿Qué voltaje generará la celda bajo condiciones estándar? [Secciones 20.3 y 20.4]

20.5 ¿En qué parte de la figura 20.14 encontrará (a) la especie química que es más fácil de oxidar, y (b) la especie química más fácil de reducir? [Sección 20.4]

20.6 Para la reacción genérica $\text{A}(\text{ac}) + \text{B}(\text{ac}) \longrightarrow \text{A}^-(\text{ac}) + \text{B}^+(\text{ac})$ para la cual E° es un número positivo, conteste las siguientes preguntas:

- (a) ¿Qué es lo que se oxida y qué es lo que se reduce? (b) Si usted hace una celda voltaica con esta reacción, ¿qué media-reacción ocurre en el cátodo y qué media-reacción ocurre en el ánodo? (c) ¿Qué media-reacción en (b) tiene una energía potencial más alta? (d) ¿Cuál es el signo del cambio de la energía libre para la reacción? [Secciones 20.4 y 20.5]

20.7 Considere la media-reacción $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$. (a) ¿Cuál de las líneas en el diagrama siguiente indica la manera en que el potencial de reducción varía con la concentración de Ag^+ ? (b) ¿Cuál es el valor de E_{mjp} cuando $\log[\text{Ag}^+] = 0$? [Sección 20.6]



20.8 Dibuje una figura genérica de una celda de combustible. ¿Cuál es la diferencia principal entre ésta y una batería, sin importar las reacciones de oxidación-reducción internas? [Sección 20.7]

20.9 ¿De qué manera un recubrimiento de zinc sobre el hierro lo protege de la oxidación no deseada? [Sección 20.8]

20.10 Probablemente haya escuchado que los "antioxidantes" son buenos para su salud. De acuerdo con lo que ha aprendido en este capítulo, ¿qué podría decir acerca de que es un "antioxidante"? [Secciones 20.1 y 20.2]

EJERCICIOS

Reacciones de oxidación-reducción

- 20.11** (a) ¿Qué significa el término *oxidación*? (b) ¿En qué lado de una media-reacción de oxidación aparecen los electrones? (c) ¿Qué significa el término *oxidante*? (d) ¿Qué significa el término *agente oxidante*?
- 20.12** (a) ¿Qué significa el término *reducción*? (b) ¿En qué lado de la media-reacción de reducción aparecen los electrones? (c) ¿Qué significa el término *reductor*? (d) ¿Qué significa el término *agente reductor*?
- 20.13** Indique si cada uno de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:
- Si algo se oxida, formalmente pierde electrones.
 - Para la reacción $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{Co}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{Co}^{3+}(\text{ac})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ es el agente reductor y $\text{Co}^{2+}(\text{ac})$ es el agente oxidante.
 - Si no existen cambios en el estado de oxidación de los reactivos o de los productos de una reacción en particular, esa reacción no es una reacción de oxidación-reducción.
- 20.14** Indique si cada una de las afirmaciones siguientes es verdadera o falsa:
- Si algo se reduce, formalmente pierde electrones.
 - Un agente reductor se oxida al reaccionar.
 - Los agentes oxidantes pueden convertir el CO en CO_2 .

20.15 En cada una de las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción balanceadas, identifique los elementos que experimentan cambios en el número de oxidación e indique la magnitud del cambio en cada caso.

- $\text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) + 5 \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 5 \text{CO}_2(\text{g})$
 - $2 \text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{ac}) \longrightarrow$
 $2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{ac})$
 - $3 \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow$
 $3 \text{S}(\text{s}) + 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - $\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) +$
 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2 \text{ClO}_2(\text{ac}) \longrightarrow$
 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 20.16** Indique si las siguientes ecuaciones balanceadas involucran oxidación-reducción. Si lo hacen, identifique los elementos que experimentan cambios en el número de oxidación.
- $\text{PBr}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(\text{ac}) + 3 \text{HBr}(\text{ac})$
 - $\text{NaI}(\text{ac}) + 3 \text{HOCl}(\text{ac}) \longrightarrow \text{NaIO}_3(\text{ac}) + 3 \text{HCl}(\text{ac})$
 - $3 \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{HNO}_3(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 $3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2 \text{NO}(\text{g})$
 - $2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2 \text{NaBr}(\text{s}) \longrightarrow$
 $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Balanceo de reacciones de oxidación-reducción

- 20.17** A 900 °C el vapor de tetracloruro de titanio reacciona con magnesio metálico fundido para formar titanio metálico sólido y cloruro de magnesio fundido. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) ¿Qué se oxida y qué se reduce? (c) ¿Qué sustancia es el reductor y qué sustancia es el oxidante?
- 20.18** La hidracina (N_2H_4) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) forman una mezcla autoexplosiva que se ha utilizado como un propulsor de cohetes. Los productos de la reacción son N_2 y H_2O . (a) Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Cuál se oxida y cuál se reduce? ¿Cuál sustancia actúa como agente reductor y cuál como agente oxidante?
- 20.19** Complete y balancee las siguientes medias-reacciones. En cada caso indique si la media-reacción es una oxidación o una reducción.
- $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{ac})$ (disolución ácida o básica)
 - $\text{TiO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Ti}^{2+}(\text{ac})$ (disolución ácida)
 - $\text{ClO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{ac})$ (disolución ácida)
 - $\text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac})$ (disolución ácida)
 - $\text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g})$ (disolución básica)
 - $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ (disolución básica)
 - $\text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ (disolución básica)
- 20.20** Complete y balancee las siguientes medias-reacciones. En cada caso indique si la media reacción es una oxidación o una reducción.
- $\text{Mo}^{3+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mo}(\text{s})$ (disolución ácida o básica)
 - $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ (disolución ácida)

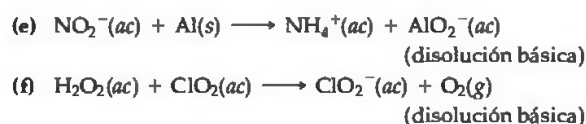
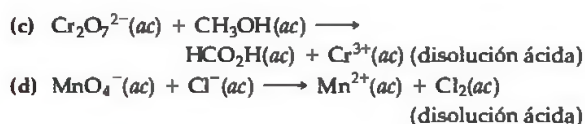
- $\text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g})$ (disolución ácida)
- $\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (disolución ácida)
- $\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$ (disolución básica)
- $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$ (disolución básica)
- $\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (disolución básica)

20.21 Complete y balancee las ecuaciones siguientes, e identifique los agentes oxidante y reductor:

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{IO}_3^-(\text{ac})$
(disolución ácida)
- $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{ac}) \longrightarrow$
 $\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{HCO}_2\text{H}(\text{ac})$ (disolución ácida)
- $\text{I}_2(\text{s}) + \text{OCl}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{IO}_3^-(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
(disolución ácida)
- $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow$
 $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + \text{N}_2\text{O}_3(\text{ac})$ (disolución ácida)
- $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{Br}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{BrO}_3^-(\text{ac})$
(disolución básica)
- $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}(\text{ac}) + \text{ClO}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
(disolución básica)

20.22 Complete y balancee las siguientes ecuaciones, e identifique los agentes oxidante y reductor. Recuerde que los átomos de O en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , tienen un estado de oxidación atípico. ∞ (Tabla 2.5)

- $\text{NO}_2^-(\text{ac}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow$
 $\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{NO}_3^-(\text{ac})$ (disolución ácida)
- $\text{S}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$
(disolución ácida)



Celdas voltaicas

20.23 (a) ¿Cuáles son las similitudes y las diferencias entre la figura 20.3 y la figura 20.4? (b) ¿Por qué los iones Na^{+} son atraídos hacia el compartimiento del cátodo cuando funciona la celda voltaica que aparece en la figura 20.5?

20.24 (a) ¿Cuál es la función del disco del vidrio poroso que aparece en la figura 20.4? (b) ¿Por qué los iones NO_3^{-} migran hacia el compartimiento del ánodo al funcionar la celda voltaica que aparece en la figura 20.5?

20.25 Se construye una celda voltaica similar a la que aparece en la figura 20.5. Un compartimiento de electrodo consta de una tira de plata colocada en una disolución de AgNO_3 , y la otra tiene una tira de hierro colocada en una disolución de FeCl_2 . La reacción general de la celda es



(a) ¿Qué se oxida y qué se reduce? (b) Escriba las medias-reacciones que ocurren en los dos compartimientos de los electrodos. (c) ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? (d) Indique los signos de los electrodos. (e) ¿Fluyen los

electrones del electrodo de plata hacia el electrodo de hierro, o viceversa? (f) ¿En qué direcciones migran los cationes y los aniones a través de la disolución?

20.26 Se construye una celda voltaica similar como la que aparece en la figura 20.5. Un compartimiento de electrodo consta de una tira de aluminio colocada en una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, y la otra tiene una tira de níquel colocada en una disolución de NiSO_4 .



(a) ¿Qué se oxida y qué se reduce? (b) Escriba las medias-reacciones que ocurren en los dos compartimientos de los electrodos. (c) ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? (d) Indique los signos de los electrodos. (e) ¿Los electrones fluyen del electrodo de aluminio hacia el electrodo de níquel o desde el níquel hacia el aluminio? (f) ¿En qué direcciones migran tanto los aniones como los cationes a través de la disolución? Asuma que Al no está recubierto con su óxido.

FEM de celda bajo condiciones estándar

20.27 (a) ¿Qué significa el término *fuerza electromotriz*? (b) ¿Cuál es la definición del término *volt*? (c) ¿Qué significa el término *potencial de celda*?

20.28 (a) ¿Cuál electrodo de una celda voltaica, el cátodo o el ánodo, corresponde a una energía potencial mayor para los electrones? (b) ¿Cuáles son las unidades del potencial eléctrico?, ¿cómo se relaciona esta unidad con la energía expresada en joules? (c) ¿Qué hay de especial respecto al potencial de celda *estándar*?

20.29 (a) Escriba la media reacción que ocurre en un electrodo de hidrógeno en una disolución ácida acuosa cuando actúa como el cátodo de una celda voltaica. (b) ¿Cuál es el *estándar* respecto al electrodo de hidrógeno estándar? (c) ¿Cuál es la función de la laminilla de platino en un electrodo de hidrógeno estándar?

20.30 (a) Escriba una media reacción que ocurre en un electrodo de hidrógeno en una disolución ácida acuosa cuando actúa como el ánodo de una celda voltaica. (b) El electrodo de platino en un electrodo de hidrógeno estándar está especialmente preparado para tener un área superficial grande. ¿Por qué es esto tan importante? (c) Esquematice el electrodo de hidrógeno estándar.

20.31 (a) ¿Qué es un *potencial de reducción estándar*? (b) ¿Cuál es el potencial de reducción estándar de un electrodo de hidrógeno estándar?

20.32 (a) ¿Por qué es imposible medir el potencial de reducción estándar de una media-reacción individual? (b) Describa la manera en que es posible determinar el potencial de reducción estándar de una media-reacción.

20.33 Una celda voltaica que utiliza la reacción



tiene un potencial de celda estándar registrado de +1.19 V.

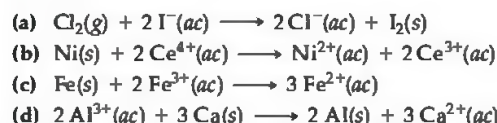
(a) Escriba las dos medias-reacciones. (b) Mediante los datos del apéndice E, determine E_{mjo}° para la reducción de $\text{Ti}^{3+}(\text{ac})$ a $\text{Ti}^{+}(\text{ac})$. (c) Esquematice la celda voltaica, señale el ánodo y el cátodo, e indique la dirección del flujo de electrones.

20.34 Una celda voltaica que utiliza la reacción

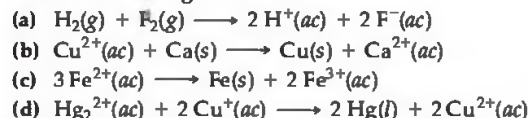


tiene un potencial estándar de celda registrado de +1.03 V. (a) Escriba las dos medias-reacciones. (b) Con los datos en el apéndice E, determine E_{mjo}° para la reacción que tiene que ver con el Pd. (c) Esquematice la celda voltaica, señale el ánodo y el cátodo, e indique la dirección del flujo de electrones.

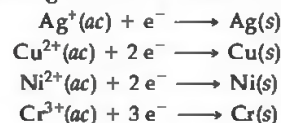
20.35 Con los potenciales de reducción estándar (apéndice E), calcule la fem estándar para cada una de las siguientes reacciones:



20.36 Con los datos del apéndice E, calcule la fem estándar de cada una de las siguientes reacciones:

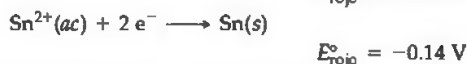
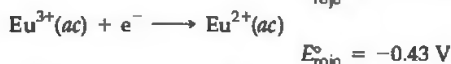
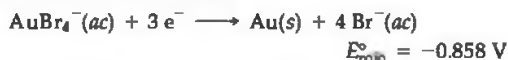


20.37 En el apéndice E aparecen los potenciales de reducción estándar de las siguientes medias-reacciones:



(a) Determine qué combinación de estas reacciones de media-celda origina la reacción de la celda con la fem de celda positiva más grande y calcule este valor. (b) Determine qué combinación de estas reacciones de media-celda origina la reacción de la celda con la fem de celda positiva más pequeña y calcule el valor.

- 20.38 Dadas las siguientes medias-reacciones y los potenciales de reducción estándar asociados:



(a) Escriba la reacción de celda para la combinación de estas reacciones de media-celda que originan la fem de celda positiva más grande y calcule su valor. (b) Escriba la reacción de celda para la combinación de las reacciones de media-celda que originan la fem de celda positiva más pequeña y calcule su valor.

- 20.39 Una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 M se coloca en un vaso de precipitados con una tira de metal Cu. Una disolución de SnSO_4 1 M se coloca en un segundo vaso con una tira de metal Sn. Se coloca un puente salino entre los dos vasos, y mediante alambres se conectan los dos electrodos metálicos a un voltímetro. (a) ¿Cuál electrodo actúa como el ánodo y cuál como el cátodo? (b) ¿Cuál electrodo gana masa y cuál pierde masa al llevarse a cabo la reacción de celda? (c) Escriba la ecuación para la reacción general de la celda. (d) ¿Cuál es la fem generada por la celda bajo condiciones estándar?

- 20.40 Una celda voltaica consta de una tira de metal cadmio en una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en un vaso de precipitados, y en el otro vaso se sumerge un electrodo de platino en una disolución de NaCl con Cl_2 gaseoso burbujeando alrededor del electrodo. Un puente salino conecta los dos vasos. (a) ¿Cuál electrodo actúa como el ánodo y cuál electrodo actúa como el cátodo? (b) ¿El electrodo de Cd gana o pierde masa al llevarse a cabo la reacción de celda? (c) Escriba la ecuación para la reacción general de celda. (d) ¿Cuál es la fem generada por la celda bajo condiciones estándar?

Fuerzas de los agentes oxidante y reductor

- 20.41 De cada uno de los siguientes pares de sustancias, utilice los datos del apéndice E para elegir el que sea el agente reductor más fuerte:

- (a) $\text{Fe}(s)$ o $\text{Mg}(s)$
 (b) $\text{Ca}(s)$ o $\text{Al}(s)$
 (c) $\text{H}_2(g, \text{disolución ácida})$ o $\text{H}_2\text{S}(g)$
 (d) $\text{H}_2\text{SO}_3(ac)$ o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(ac)$

- 20.42 Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, utilice los datos del apéndice E para elegir el que tiene el agente oxidante más fuerte:

- (a) $\text{Cl}_2(g)$ o $\text{Br}_2(l)$
 (b) $\text{Zn}^{2+}(ac)$ o $\text{Cd}^{2+}(ac)$
 (c) $\text{BrO}_3^-(ac)$ o $\text{IO}_3^-(ac)$
 (d) $\text{H}_2\text{O}_2(ac)$ o $\text{O}_3(g)$

- 20.43 Con los datos en el apéndice E, determine si cada una de las siguientes sustancias es más probable que funcione como un oxidante o un reductor: (a) $\text{Cl}_2(g)$, (b) $\text{MnO}_4^-(ac, \text{disolución ácida})$, (c) $\text{Ba}(s)$, (d) $\text{Zn}(s)$.

- 20.44 ¿Cada una de las siguientes sustancias podría funcionar como un oxidante o un reductor?: (a) $\text{Ce}^{3+}(ac)$, (b) $\text{Ca}(s)$, (c) $\text{ClO}_3^-(ac)$, (d) $\text{N}_2\text{O}_5(g)$.

- 20.45 (a) Asumiendo las condiciones estándares, clasifique las sustancias siguientes en orden de fuerza creciente como agentes oxidantes en una disolución ácida: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Cu^{2+} , Cl_2 , O_2 . (b) Clasifique las sustancias siguientes en orden de fuerza creciente como agentes reductores en una disolución ácida: Zn , I^- , Sn^{2+} , H_2O_2 , Al .

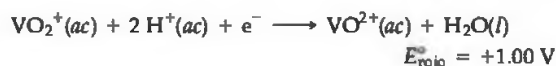
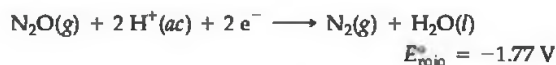
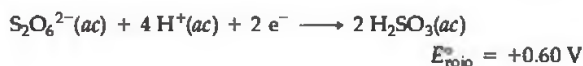
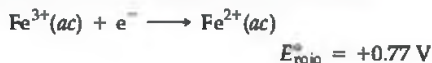
- 20.46 De acuerdo con los datos del apéndice E, (a) ¿cuál de las sustancias siguientes es el agente oxidante más fuerte y cuál es el más débil en una disolución ácida: Ce^{4+} , Br_2 , H_2O_2 , Zn ? (b) ¿Cuál de las sustancias siguientes es el agente reductor más fuerte, y cuál es el más débil en una disolución ácida: F^- , Zn , N_2H_5^+ , I_2 , NO ?

- 20.47 El potencial de reducción estándar para la reducción de $\text{Eu}^{3+}(ac)$ a $\text{Eu}^{2+}(ac)$ es de -0.43 V . Utilizando el apéndice E, ¿cuál de las siguientes sustancias es capaz de reducir $\text{Eu}^{3+}(ac)$ a $\text{Eu}^{2+}(ac)$ bajo condiciones estándar: Al , Co , H_2O_2 , N_2H_5^+ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

- 20.48 El potencial de reducción estándar para la reducción de $\text{RuO}_4^-(ac)$ a $\text{RuO}_4^{2-}(ac)$ es de $+0.59 \text{ V}$. Utilizando el apéndice E, ¿cuál de las siguientes sustancias puede oxidar $\text{RuO}_4^{2-}(ac)$ a $\text{RuO}_4^-(ac)$ bajo condiciones estándar: $\text{Br}_2(l)$, $\text{BrO}_3^-(ac)$, $\text{Mn}^{2+}(ac)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{Sn}^{2+}(ac)$?

Energía libre y reacciones de oxidación-reducción

- 20.49 Dadas las siguientes medias-reacciones de reducción:



- (a) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación de $\text{Fe}^{2+}(ac)$ por $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(ac)$, por $\text{N}_2\text{O}(g)$ y por $\text{VO}_2^+(ac)$. (b) Calcule el ΔG° para cada reacción a 298 K. (c) Calcule la constante de equilibrio K para cada reacción a 298 K.

- 20.50 Para cada una de las siguiente reacciones, escriba una ecuación balanceada, calcule la fem estándar, calcule ΔG° a 298 K y calcule la constante de equilibrio a 298 K. (a) Ion yoduro acuoso se oxida a $\text{I}_2(s)$ por $\text{Hg}_2^{2+}(ac)$. (b) En una disolución ácida, el ion cobre(I) se oxida a cobre(II) por el ion nitrato. (c) En una disolución básica, el $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ se oxida a $\text{CrO}_4^{2-}(ac)$ por $\text{ClO}^-(ac)$.

- 20.51** Si la constante de equilibrio de una reacción redox de dos electrones a 298 K es 1.5×10^{-4} , calcule el ΔG° y E°_{celda} correspondientes.
- 20.52** Si la constante de equilibrio de una reacción redox de un electrón a 298 K es 8.7×10^4 , calcule el ΔG° y E°_{celda} correspondientes.
- 20.53** Utilice los potenciales de reducción estándar que aparecen en el apéndice E para calcular la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 298 K:
- (a) $\text{Fe}(s) + \text{Ni}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac) + \text{Ni}(s)$
 (b) $\text{Co}(s) + 2\text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$
 (c) $10 \text{Br}^-(ac) + 2 \text{MnO}_4^-(ac) + 16 \text{H}^+(ac) \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(ac) + 8 \text{H}_2\text{O}(l) + 5 \text{Br}_2(l)$
- 20.54** Utilizando los potenciales de reducción estándar que aparecen en el apéndice E, calcule la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones a 298 K:
- (a) $\text{Cu}(s) + 2 \text{Ag}^+(ac) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(ac) + 2 \text{Ag}(s)$
 (b) $3 \text{Ce}^{4+}(ac) + \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 3 \text{Ce}^{3+}(ac) + \text{BiO}^+(ac) + 2 \text{H}^+(ac)$
 (c) $\text{N}_2\text{H}_5^+(ac) + 4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(ac) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 5 \text{H}^+(ac) + 4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(ac)$
- 20.55** Una celda tiene una fem estándar de +0.177 V a 298 K. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción de celda (a) si $n = 1$, (b) si $n = 2$ y (c) si $n = 3$?
- 20.56** A 298 K una reacción de celda tiene una fem estándar de +0.17 V. La constante de equilibrio de la reacción de celda es 5.5×10^5 . ¿Cuál es el valor de n para la reacción de celda?

FEM de celda bajo condiciones no estándar

- 20.57** (a) ¿Bajo qué circunstancias es aplicable la ecuación de Nernst? (b) ¿Cuál es el valor numérico del cociente de reacción, Q , bajo condiciones estándar? (c) ¿Qué ocurre con la fem de una celda si las concentraciones de los reactivos aumentan?
- 20.58** (a) Se construye una celda voltaica con todos los reactivos y productos en sus estados estándar. ¿Esta condición se mantendrá cuando la celda funcione? Explique su respuesta. (b) ¿La ecuación de Nernst puede utilizarse a temperaturas distintas a la ambiente? Explique su respuesta. (c) ¿Qué ocurre con la fem de una celda si las concentraciones de los productos aumentan?
- 20.59** ¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda que aparece en la figura 20.11, la cual tiene la reacción general $\text{Zn}(s) + 2 \text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$, de cada uno de los siguientes cambios? (a) La presión del H_2 gaseoso aumenta en el compartimiento del cátodo. (b) Se agrega nitrato de zinc al compartimiento del ánodo. (c) Se agrega hidróxido de sodio al compartimiento del cátodo, con lo que disminuye $[\text{H}^+]$. (d) Se duplica el área superficial del ánodo.
- 20.60** Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:
- $$\text{Al}(s) + 3 \text{Ag}^+(ac) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(ac) + 3 \text{Ag}(s)$$
- ¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda de cada uno de los siguientes cambios? (a) Se agrega agua al compartimiento del ánodo, con lo que se diluye la disolución. (b) Aumenta el tamaño del electrodo de aluminio. (c) Se agrega una disolución de AgNO_3 al compartimiento del cátodo, lo que aumenta la cantidad de Ag^+ , pero no cambia su concentración. (d) Se agrega HCl a la disolución de AgNO_3 , por lo que precipita algo de Ag^+ como AgCl .
- 20.61** Se construye una celda voltaica que utiliza la siguiente reacción y funciona a 298 K:
- $$\text{Zn}(s) + \text{Ni}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Ni}(s)$$
- (a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[\text{Ni}^{2+}] = 3.00 \text{ M}$ y $[\text{Zn}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$? (c) ¿Cuál es la fem de la celda cuando $[\text{Ni}^{2+}] = 0.200 \text{ M}$ y $[\text{Zn}^{2+}] = 0.900 \text{ M}$?
- 20.62** Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción y funciona a 298 K:
- $$3 \text{Ce}^{4+}(ac) + \text{Cr}(s) \longrightarrow 3 \text{Ce}^{3+}(ac) + \text{Cr}^{3+}(ac)$$
- (a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[\text{Ce}^{4+}] = 3.00 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{3+}] = 0.10 \text{ M}$ y $[\text{Cr}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$? (c) ¿Cuál es la fem de la celda cuando $[\text{Ce}^{4+}] = 0.10 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{3+}] = 1.75 \text{ M}$ y $[\text{Cr}^{3+}] = 2.5 \text{ M}$?
- 20.63** Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:
- $$4 \text{Fe}^{2+}(ac) + \text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(ac) \longrightarrow 4 \text{Fe}^{3+}(ac) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$$
- (a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[\text{Fe}^{2+}] = 1.3 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$, $P_{\text{O}_2} = 0.50 \text{ atm}$ y el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo es 3.50?
- 20.64** Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:
- $$2 \text{Fe}^{3+}(ac) + \text{H}_2(g) \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(ac) + 2 \text{H}^+(ac)$$
- (a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[\text{Fe}^{3+}] = 2.50 \text{ M}$, $P_{\text{H}_2} = 0.85 \text{ atm}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0010 \text{ M}$ y el pH en ambos compartimientos es 5.00?
- 20.65** Se construye una celda voltaica con dos electrodos Zn^{2+} -Zn. Los dos compartimientos de celda tienen una $[\text{Zn}^{2+}] = 1.8 \text{ M}$ y $[\text{Zn}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$, respectivamente. (a) ¿Qué electrodo es el ánodo de la celda? (b) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? (c) ¿Cuál es la fem de la celda para las concentraciones dadas? (d) Para cada electrodo prediga si $[\text{Zn}^{2+}]$ aumentará, disminuirá o permanecerá igual a medida que funciona la celda.
- 20.66** Se construye una celda con dos electrodos plata-cloruro de plata, cada uno de los cuales se basa en la siguiente media-reacción:
- $$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(ac)$$
- Los dos compartimientos de la celda tienen una $[\text{Cl}^-] = 0.0150 \text{ M}$ y $[\text{Cl}^-] = 2.55 \text{ M}$, respectivamente. (a) ¿Cuál electrodo es el cátodo de la celda? (b) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? (c) ¿Cuál es la fem de la celda para las concentraciones dadas? (d) Para cada electrodo, prediga si $[\text{Cl}^-]$ aumentará, disminuirá o permanecerá igual cuando funcione la celda.
- 20.67** La celda de la figura 20.11 podría utilizarse para proporcionar una medida del pH en el compartimiento del cátodo. Calcule el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo si la fem de la celda a 298 K resulta ser +0.684 V cuando $[\text{Zn}^{2+}] = 0.30 \text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 0.90 \text{ atm}$.

- 20.68 Se construye una celda voltaica que se basa en la siguiente reacción:



(a) Si la concentración del Sn^{2+} en el compartimiento del cátodo es 1.00 M y la celda genera una fem de +0.22 V, ¿cuál es la concentración del Pb^{2+} en el compartimiento del ánodo? (b) Si el compartimiento del ánodo contiene $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.00 \text{ M}$ en equilibrio con $\text{PbSO}_4(\text{s})$, ¿cuál es la K_{ps} del PbSO_4 ?

Baterías y celdas de combustible

- 20.69 (a) ¿Qué ocurre con la fem de una batería cuando se utiliza?, ¿por qué ocurre esto? (b) Las baterías alcalinas de tamaño AA y D son baterías de 1.5 V que se basan en las mismas reacciones de electrodo. ¿Cuál es la principal diferencia entre las dos baterías?, ¿qué característica de rendimiento se ve más afectada por esta diferencia?

- 20.70 (a) Sugiera una explicación de por qué se necesita agua líquida en una batería alcalina. (b) ¿Cuál es la ventaja de utilizar reactivos altamente concentrados o sólidos en una celda voltaica?

- 20.71 Durante un periodo de descarga de una batería de plomo y ácido, 402 g de Pb del ánodo se convierten en $\text{PbSO}_4(\text{s})$. ¿Qué masa de $\text{PbO}_2(\text{s})$ se reduce en el cátodo durante este mismo periodo?

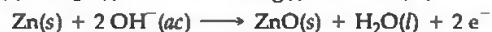
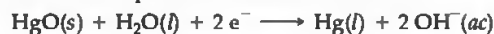
- 20.72 Durante la descarga de una batería alcalina, 4.50 g de Zn se consumen en el ánodo de la batería. ¿Qué masa de MnO_2 se reduce en el cátodo durante esta descarga?

- 20.73 Los marcapasos cardíacos con frecuencia funcionan con baterías de “botón” de litio-cromato de plata. La reacción general de la celda es:



(a) El litio metálico es el reactivo de uno de los electrodos de la batería. ¿Corresponde al ánodo o al cátodo? (b) Del apéndice E, elija las dos medias-reacciones que más se aproximen a las reacciones que ocurren en la batería. ¿Qué fem estándar generaría una celda voltaica que se basara en estas medias-reacciones? (c) La batería genera una fem de +3.5 V. ¿Qué tan cercano es este valor al que calculó en el inciso (b)? (d) Calcule la fem que se generaría a la temperatura corporal, 37 °C. ¿Cómo se compara ésta con la fem que calculó en el inciso (b)?

- 20.74 Las baterías de celdas secas de óxido de mercurio se utilizan con frecuencia en donde se necesita una alta densidad de energía, como en los relojes y las cámaras. Las dos medias-reacciones que ocurren en la batería son



(a) Escriba la reacción de celda general. (b) El valor de E_{red}° para la reacción del cátodo es +0.098 V. El potencial general de celda es +1.35 V. Suponiendo que ambas medias-celdas operan bajo condiciones estándar, ¿cuál es el potencial de reducción estándar para la reacción del ánodo? (c) ¿Por qué el potencial de la reacción del ánodo es diferente del que se esperaría si la reacción ocurriera en un medio ácido?

- 20.75 (a) Suponga que una batería alcalina se fabricó con cadmio metálico en lugar de zinc. ¿Qué efecto tendría esto sobre la fem de la celda? (b) ¿Qué ventaja ambiental se generaría con el uso de baterías de níquel y un hidruro metálico sobre las baterías níquel-cadmio?

- 20.76 (a) Las baterías no recargables de litio utilizadas en la fotografía utilizan litio metálico como ánodo. ¿Qué ventajas podrían realizarse si se utilizara litio en lugar de zinc, cadmio, plomo o níquel? (b) Las baterías recargables de ion litio no utilizan litio metálico como material del electrodo. Sin embargo, aún tiene una ventaja importante sobre las baterías basadas en níquel. Sugiera una explicación.

- 20.77 La celda de combustible hidrógeno-oxígeno tiene una fem estándar de 1.23 V. ¿Qué ventajas y desventajas existen en el uso de este dispositivo como una fuente de energía, comparado con una batería alcalina de 1.55 V?

- 20.78 (a) ¿Cuál es la diferencia entre una batería y una celda de combustible? (b) ¿El “combustible” de una celda de combustible puede ser un sólido? Explique su respuesta.

Corrosión

- 20.79 (a) Escriba las reacciones del ánodo y cátodo que ocasionan la corrosión del hierro metálico a hierro(II) acuoso. (b) Escriba las medias-reacciones balanceadas involucradas en la oxidación del aire del $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

- 20.80 (a) Basándose en los potenciales de reducción estándar, ¿esperaría que el cobre metálico se oxidara bajo condiciones estándar en presencia de iones de oxígeno e hidrógeno? (b) Cuando se restauró la Estatua de la Libertad, se colocaron separadores de teflón entre la estructura de hierro y el cobre metálico de la superficie de la estatua. ¿Qué función desempeñan estos separadores?

- 20.81 (a) El magnesio metálico se utiliza como ánodo de sacrificio para proteger de la corrosión a las tuberías subterráneas. ¿Por qué nos referimos al magnesio como “ánodo de sacrificio”? (b) Consulte el apéndice E y sugiera con qué material podrían fabricarse las tuberías subterráneas para que el magnesio fuera un ánodo de sacrificio útil.

- 20.82 En un objeto de hierro se deposita una capa de cobalto para protegerlo de la corrosión. ¿El cobalto protege al hierro mediante una protección catódica? Explique su respuesta.

- 20.83 El manual de un plomero indica que una tubería de latón no debe conectarse directamente con tuberías de acero galvanizado, debido a que las reacciones electroquímicas entre los dos metales ocasionará corrosión. El manual recomienda que mejor utilice una junta aislada para conectarlas. El latón es una mezcla de cobre y zinc. ¿Qué reacciones espontáneas redox podría ocasionar la corrosión? Justifique su respuesta con cálculos de fem estándar.

- 20.84 El manual de un plomero indica que una tubería de cobre no debe conectarse directamente con una tubería de acero, debido a que las reacciones electroquímicas entre los dos metales ocasionará corrosión. El manual recomienda mejor utilizar una junta aislada para conectarlas. ¿Qué reacciones redox espontáneas podría ocasionar la corrosión? Justifique su respuesta con cálculos de fem estándar.

Electrólisis; trabajo eléctrico

20.85 (a) ¿Qué es la *electrólisis*? (b) ¿Las reacciones de electrólisis son termodinámicamente espontáneas? Explique su respuesta. (c) ¿Qué proceso ocurre en el ánodo durante la electrólisis de NaCl fundido?

20.86 (a) ¿Qué es una *celda electrolítica*? (b) La terminal negativa de una fuente de voltaje se conecta a un electrodo de una celda electrolítica. ¿Es el electrodo el ánodo o el cátodo de la celda? Explique su respuesta. (c) La electrólisis del agua con frecuencia se lleva a cabo agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico al agua. ¿Cuál es la función del ácido sulfúrico?

20.87 (a) La electrólisis de una disolución de $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$ se lleva a cabo utilizando una corriente de 7.60 A. ¿Qué masa de Cr(s) se habrá depositado después de 2.00 días? (b) ¿Qué amperaje se necesita para que se depositen 0.250 mol de Cr a partir de una disolución de Cr^{3+} en un periodo de 8.00 h?

20.88 Se puede obtener magnesio metálico por medio de la electrólisis de MgCl_2 fundido. (a) ¿Qué masa de Mg se forma al pasar una corriente de 4.55 A a través de MgCl_2 fundido, durante 3.50 días? (b) ¿Cuántos minutos se necesitan para que se depositen 10.00 g de Mg a partir de MgCl_2 fundido, utilizando una corriente de 3.50 A?

20.89 Una celda voltaica se basa en la reacción



Bajo condiciones estándar, ¿cuál es el trabajo eléctrico máximo, en joules, que la celda puede realizar si se consumen 75.0 g de Sn?

20.90 Considere la celda voltaica que aparece en la figura 20.5, la cual se basa en la reacción de celda



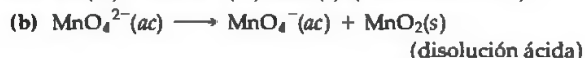
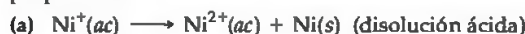
En condiciones estándar, ¿cuál es el trabajo eléctrico máximo, en joules, que la celda puede realizar si se depositan 50.0 g de cobre?

20.91 (a) Calcule la masa de Li que se forma por la electrólisis de LiCl fundido, por medio de una corriente de 7.5×10^4 A que fluyen por un periodo de 24 h. Suponga que la celda electrolítica es 85% eficiente. (b) ¿Cuál es el requerimiento de energía para esta electrólisis por mol de Li formado si la fem aplicada es de +7.5 V?

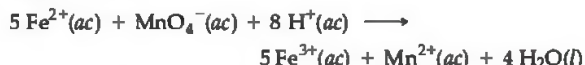
20.92 El calcio elemental se produce por la electrólisis de CaCl_2 fundido. (a) ¿Qué masa de calcio puede producirse mediante este proceso si se aplica una corriente de 7.5×10^3 A durante 48 h? Suponga que la celda electrolítica tiene una eficiencia del 68%. (b) ¿Cuál es el requerimiento de energía total para esta electrólisis si la fem aplicada es de +5.00 V?

EJERCICIOS ADICIONALES

20.93 Una reacción de *desproporción* es una reacción de oxidación-reducción en la que la misma sustancia se oxida y se reduce. Complete y balancee las siguientes reacciones de desproporción:



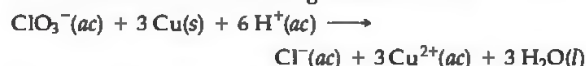
20.94 Esta reacción de oxidación-reducción en disolución ácida es espontánea:



Una disolución que contiene KMnO_4 y H_2SO_4 se vierte en un vaso de precipitados, y una disolución de FeSO_4 se vierte en otro. Se utiliza un puente salino para unir los vasos de precipitados. En cada disolución se coloca una laminilla de platino, y un alambre que pasa a través de un voltímetro conecta las dos disoluciones. (a) Esquematice la celda, indicando el ánodo y el cátodo, la dirección del movimiento de los electrones a través del circuito externo y la dirección de la migración de los iones a través de las disoluciones. (b) Esquematice el proceso que ocurre en el nivel atómico en la superficie del ánodo. (c) Calcule la fem de la celda bajo condiciones estándar. (d) Calcule la fem de la celda a 298 K cuando las concentraciones son las siguientes: $\text{pH} = 0.0$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$, $[\text{MnO}_4^{-}] = 1.50 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$.

20.95 Una forma abreviada común para representar una celda voltaica es presentar sus componentes de la siguiente forma: ánodo | disoln. en el ánodo || disoln. en el cátodo | cátodo

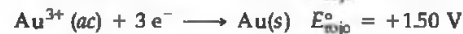
Una doble línea vertical representa un puente salino o una barrera porosa. Una sola línea vertical representa un cambio de fase, por ejemplo de sólido a disolución. (a) Escriba las medias-reacciones y la reacción general de la celda representada por $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Ag}^{+}|\text{Ag}$; esquematice la celda. (b) Escriba las medias-reacciones y la reacción general de la celda representada por $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{H}^{+}|\text{H}_2$; esquematice la celda. (c) Utilizando la notación que acabamos de describir, represente una celda basada en la siguiente reacción:



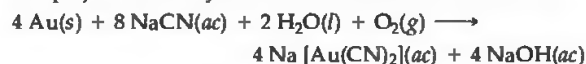
El Pt se utiliza como electrodo inerte en contacto con el ClO_3^{-} y el Cl^{-} . Esquematice la celda.

20.96 Prediga si las siguientes reacciones serán espontáneas en disolución ácida bajo condiciones estándar: (a) la oxidación de Sn a Sn^{2+} mediante I_2 (para formar I^{-}), (b) la reducción del Ni^{2+} a Ni mediante I^{-} (para formar I_2), (c) la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} mediante H_2O_2 , (d) la reducción del Cu^{2+} a Cu mediante Sn^{2+} (para formar Sn^{4+}).

[20.97] El oro existe en dos estados de oxidación positivos comunes, +1 y +3. Los potenciales de reducción estándar de estos estados de oxidación son



(a) ¿Puede utilizar estos datos para explicar por qué el oro no se empaña en el aire? (b) Sugiera varias sustancias que deben ser agentes oxidantes lo suficientemente fuertes para oxidar el oro metálico. (c) Los mineros obtienen oro removiendo menas que contienen oro en disoluciones acuosas de cianuro de sodio. En la disolución acuosa se forma un ion complejo de oro muy soluble, debido a la reacción redox

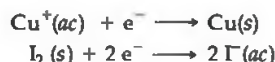


¿Cuál se oxida y cuál se reduce en esta reacción? (d) Los mineros que extraen oro después hacen reaccionar la disolución producto acuosa básica del inciso (c) con polvo de Zn para obtener oro metálico. Escriba una reacción redox balanceada para este proceso. ¿Cuál se oxida y cuál se reduce?

20.98 Dos características importantes de las celdas voltaicas son sus potenciales de celda y la carga total que pueden producir. ¿Cuáles de estas características dependen de la cantidad de reactivos en la celda, y cuáles dependen de su concentración?

20.99 Se construye una celda voltaica a partir de una media-celda de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})\text{-Ni(s)}$ y de una media-celda de $\text{Ag}^+(\text{ac})\text{-Ag(s)}$. La concentración inicial de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$ en la media-celda de $\text{Ni}^{2+}\text{-Ni}$ es $[\text{Ni}^{2+}] = 0.0100\text{ M}$. El voltaje de celda inicial es $+1.12\text{ V}$. (a) Utilizando los datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar de esta celda voltaica. (b) ¿La concentración de $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$ aumentará o disminuirá cuando la celda opere? (c) ¿Cuál es la concentración inicial de $\text{Ag}^+(\text{ac})$ en la media-celda $\text{Ag}^+\text{-Ag}$?

[20.100] Se construye una celda voltaica que utiliza las siguientes medias-reacciones:

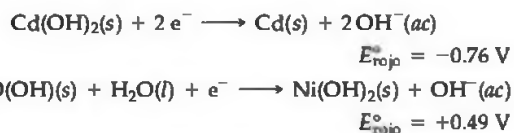


La celda opera a 298 K con $[\text{Cu}^+] = 0.25\text{ M}$ y $[\text{I}^-] = 3.5\text{ M}$. (a) Determine E para la celda con estas concentraciones. (b) ¿Qué electrodo es el ánodo de la celda? (c) ¿La respuesta al inciso (b) sería la misma si la celda operara bajo condiciones estándar? (d) ¿Si $[\text{Cu}^+]$ fuera igual a 0.15 M , a qué concentración de I^- la celda tendría un potencial de cero?

20.101 Deduzca una ecuación que relacione directamente la fem estándar de una reacción redox con su constante de equilibrio.

20.102 Utilizando los datos del apéndice E, calcule la constante de equilibrio para la desproporción del ion cobre(I) a temperatura ambiente: $2\text{Cu}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu(s)}$

20.103 (a) Escriba las reacciones para la carga y descarga de una batería recargable de níquel-cadmio. (b) Dados los siguientes potenciales de reducción, calcule la fem estándar de la celda:



(c) Una celda voltaica nicad típica genera una fem de $+1.30\text{ V}$. ¿Por qué hay una diferencia entre este valor y el que calculó en el inciso (b)? (d) Calcule la constante de equilibrio para la reacción general de nicad basándose en este valor típico de fem.

20.104 La capacidad de las baterías como la típica batería alcalina AA se expresa en unidades de miliamper-hora (mAh). Una batería alcalina "AA" produce una capacidad nominal de

2850 mAh . (a) ¿Qué cantidad de interés para el consumidor se expresa en unidades de mAh? (b) El voltaje inicial de una batería alcalina nueva es de 1.55 V . El voltaje disminuye durante la descarga y es de 0.80 V . Si asumimos que el voltaje disminuye linealmente conforme sustrae la corriente, estime el trabajo eléctrico máximo que la batería podría realizar durante la descarga.

20.105 Si fuera a aplicar un pequeño potencial a un barco de acero que se encuentra en el agua como un medio para inhibir la corrosión, ¿aplicaría una carga negativa o una positiva? Explique su respuesta.

20.106 La siguiente cita se tomó de un artículo sobre la corrosión de materiales electrónicos: "El dióxido de azufre, los productos ácidos de su oxidación y la humedad han sido claramente establecidos como las causas principales de la corrosión de muchos metales que se encuentran a la intemperie". Utilizando al Ni como ejemplo, explique por qué los factores mencionados afectan la velocidad de corrosión. Escriba ecuaciones químicas que ilustren sus conclusiones. (Nota: el NiO(s) es soluble en disolución ácida).

[20.107] (a) ¿Cuántos coulombs se necesitan para depositar una capa de cromo metálico de 0.25 mm de espesor sobre el parachoques de un automóvil con un área total de 0.32 m^2 a partir de una disolución que contiene CrO_4^{2-} ? La densidad del cromo metálico es 7.20 g/cm^3 . (b) ¿Qué flujo de corriente se necesita para llevar a cabo este depósito electrolítico si en el parachoques se depositará el Cr en 10.0 s ? (c) Si la fuente externa tiene una fem de $+6.0\text{ V}$ y la celda electrolítica tiene una eficiencia del 65% , ¿cuánta potencia eléctrica se necesita para electrodepositar el parachoques?

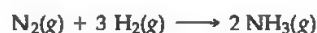
20.108 (a) ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que una batería de plomo-ácido de 6 V de un carrito de golf puede realizar si su capacidad es de 300 A-h ? (b) Mencione algunas razones por las que esta cantidad de trabajo nunca se realiza.

[20.109] Hace algunos años se planteó una propuesta única para llevar a la superficie al *Titanic*. El plan involucraba colocar pontones dentro del barco utilizando un navío tipo submarino controlado desde la superficie. Los pontones contendrían cátodos y se llenarían con hidrógeno gas, formado por la electrólisis del agua. Se ha estimado que eso requeriría aproximadamente $7 \times 10^8\text{ mol}$ de H_2 para proporcionar la flotación para levantar el barco. (*J. Chem. Educ.*, vol. 50, p. 61, 1973). (a) ¿Cuántos coulombs de carga eléctrica se necesitarían? (b) ¿Cuál es el voltaje mínimo requerido para generar H_2 y O_2 si la presión de los gases a la profundidad de los restos (2 mi) es de 300 atm ? (c) ¿Cuál es la energía eléctrica mínima necesaria para sacar a flote al *Titanic* por medio de electrólisis? (d) ¿Cuál es el costo mínimo de la energía eléctrica requerida para generar el H_2 necesario si generar electricidad de manera local cuesta 85 centavos de dólar por kilowatt-hora?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

20.110 Se evalúan dos alambres de una batería con una pieza de papel filtro empapado con una disolución de NaCl que contiene fenolftaleína, un indicador ácido-base que es incoloro en presencia de un medio ácido y rosa en medio básico. Cuando los alambres tocan el papel y éstos se encuentran a una pulgada de distancia entre sí, el alambre de la derecha produce una coloración rosa en el papel filtro y el del lado izquierdo no produce coloración. ¿Qué alambre está conectado a la terminal positiva de la batería? Explique su respuesta.

20.111 El proceso Haber es el método industrial principal para convertir nitrógeno en amoníaco:

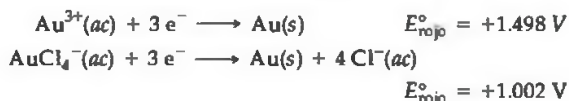


(a) ¿Qué se oxida y qué se reduce? (b) Utilizando los datos termodinámicos del apéndice C, calcule la constante de equilibrio del proceso a temperatura ambiente. (c) Calcule la fem estándar del proceso Haber a temperatura ambiente.

[20.112] En una celda galvánica el cátodo es una media-celda de Ag^+ (1.00 M)/Ag(s). El ánodo es un electrodo de hidrógeno estándar inmerso en una disolución amortiguadora que contiene ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 0.10 M y benzoato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) 0.050 M. El voltaje medido de la celda es 1.030 V. ¿Cuál es el $\text{p}K_a$ del ácido benzoico?

20.113 Considere la oxidación general de la especie A en disolución: $\text{A} \longrightarrow \text{A}^+ + \text{e}^-$. El término “potencial de oxidación” algunas veces se utiliza para describir la facilidad con que la especie A se oxida; a mayor facilidad de oxidación de una especie, mayor su potencial de oxidación. (a) ¿Cuál es la relación entre el potencial de oxidación estándar de A y el potencial de reducción estándar de A^+ ? (b) ¿Cuál de los metales mencionados en la tabla 4.5 tiene el mayor potencial de oxidación estándar?, ¿cuál tiene el menor? (c) Para una serie de sustancias, la tendencia del potencial de oxidación con frecuencia se relaciona con la tendencia de la primera energía de ionización. Explique por qué esta relación tiene sentido.

[20.114] El oro metálico se disuelve en agua regia, una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado. Los potenciales de reducción estándar



son importantes en la química del oro. (a) Utilice medias-reacciones para escribir una ecuación balanceada para la reacción del Au con ácido nítrico para producir Au^{3+} y $\text{NO}(\text{g})$ y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿La reacción es espontánea? (b) Utilice medias-reacciones para escribir una ecuación balanceada para la reacción de Au y ácido clorhídrico para producir AuCl_4^- y $\text{H}_2(\text{g})$ y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿La reacción es espontánea? (c) Utilice las medias-reacciones para escribir una ecuación balanceada para la reacción de Au y agua regia para producir $\text{AuCl}_4^-(\text{ac})$ y $\text{NO}(\text{g})$, y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿Esta reacción es espontánea bajo condiciones estándar? (d) Utilice la ecuación de Nernst para explicar por qué el agua regia hecha de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados puede disolver el oro.

20.115 Una celda voltaica se basa en medias-celdas de $\text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag}(\text{s})$ y de $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})/\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$. (a) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? (b) ¿Cuál reacción ocurre en el cátodo y cuál en el ánodo de la celda? (c) Utilice los valores de S° que aparecen en el apéndice C y las relaciones entre el potencial de celda y el cambio de energía libre para predecir si el potencial de celda estándar aumenta o disminuye cuando la temperatura se eleva por arriba de los 25 °C.

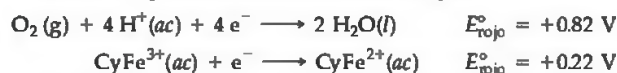
20.116 El hidrógeno gaseoso tiene el potencial como un combustible limpio cuando reacciona con oxígeno. La reacción importante es



Considere dos posibles formas de utilizar esta reacción como una fuente de energía eléctrica: (i) el hidrógeno y el oxígeno gaseosos se queman y utilizan para manejar un generador, de forma parecida a como se utiliza en la actualidad el carbón en la industria de energía eléctrica; (ii) el hidrógeno y oxígeno gaseosos se utilizan para generar electricidad directamente utilizando celdas de combustible que

operan a 85 °C. (a) Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔH° y ΔS° de la reacción anterior. Asumiremos que estos valores no cambian apreciablemente con la temperatura. (b) Basándose en los valores del inciso (a), ¿qué tendencia esperaría para la magnitud de ΔG para la reacción anterior conforme aumenta la temperatura? (c) ¿Cuál es el significado del cambio en la magnitud de ΔG con la temperatura con respecto a la utilidad del hidrógeno como combustible (recuerde la ecuación 19.15)? (d) Basándose en este análisis, ¿sería más eficiente utilizar el método de combustión o el método de celda de combustible para generar energía eléctrica a partir del hidrógeno?

20.117 El citocromo, una molécula compleja que representaremos como CyFe^{2+} , reacciona con el aire que respiramos para proporcionar la energía necesaria para sintetizar el trifosfato de adenosina (ATP). El cuerpo utiliza ATP como una fuente de energía para impulsar otras reacciones. (Sección 19.7) A un pH de 7.0, los siguientes potenciales de reducción corresponden a esta oxidación del CyFe^{2+} :



(a) ¿Cuál es el ΔG para la oxidación del CyFe^{2+} en aire? (b) Si la síntesis de 1.00 mol de ATP a partir de difosfato de adenosina (ADP) requiere un ΔG de 37.7 kJ, ¿cuántos moles de ATP se sintetizan por mol de O_2 ?

[20.118] El potencial estándar para la reducción de $\text{AgSCN}(\text{s})$ es +0.0895 V.



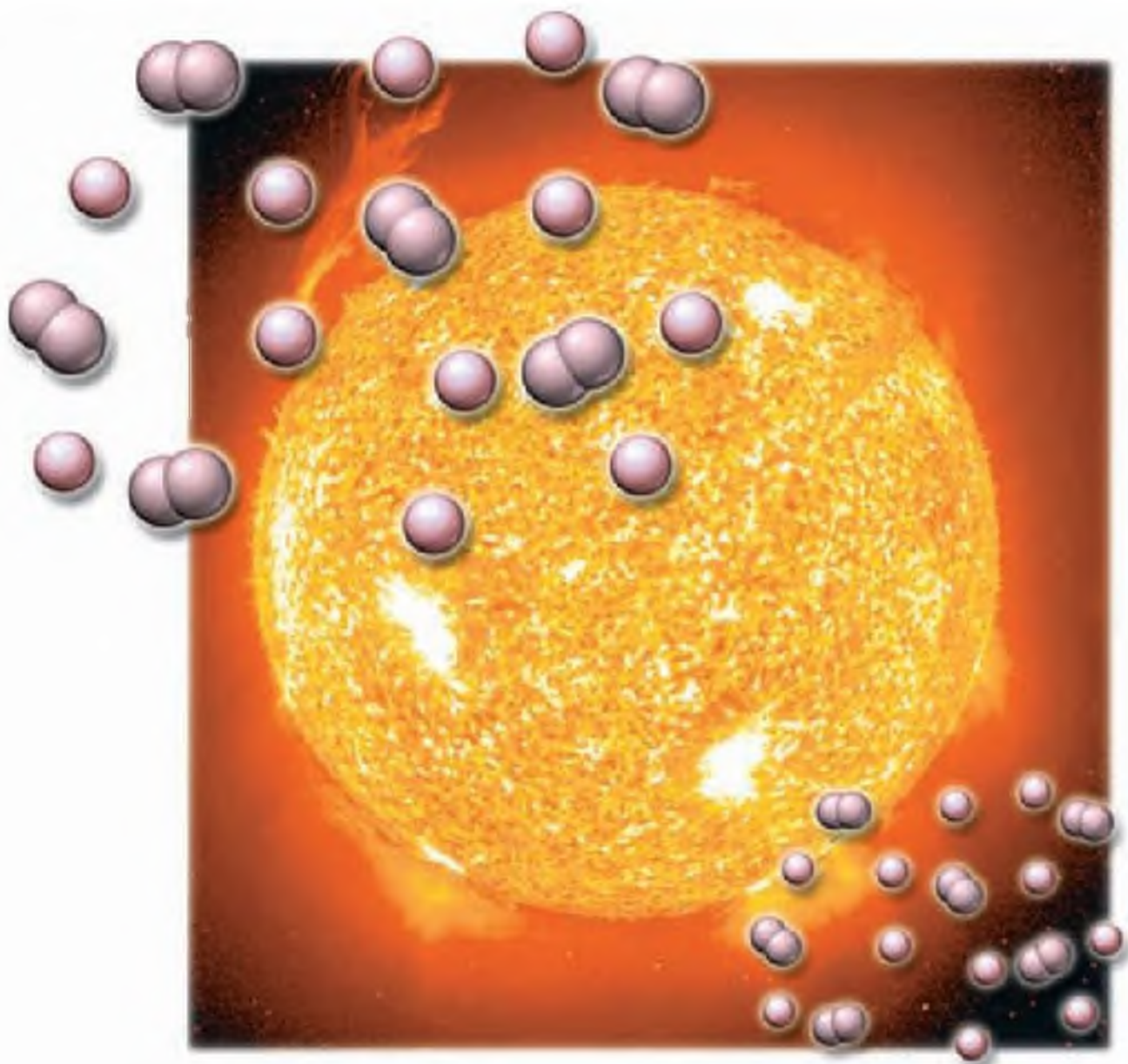
Utilizando este valor y el potencial de electrodo para el $\text{Ag}^+(\text{ac})$, calcule la K_{ps} del AgSCN .

[20.119] El valor de la K_{ps} del $\text{PbS}(\text{s})$ es 8.0×10^{-28} . Utilizando este valor junto con un potencial de electrodo del apéndice E, determine el valor del potencial de reducción estándar de la reacción



[20.120] Un pH metro (Figura 16.6) emplea una celda voltaica cuyo potencial de celda es muy sensible al pH. Un pH metro sencillo (pero poco práctico) puede construirse utilizando dos electrodos de hidrógeno: un electrodo de hidrógeno estándar (Figura 20.10) y un electrodo de hidrógeno (con 1 atm de presión de H_2 gaseoso) introducidos en la disolución de pH desconocido. Las dos medias celdas están conectadas por un puente salino o por un disco de vidrio poroso. (a) Esquematice la celda descrita arriba. (b) Escriba las reacciones de las medias celdas correspondientes a la celda y calcule la fem estándar. (c) ¿Cuál es el pH de la disolución en la media-celda que tiene el electrodo de hidrógeno estándar? (d) ¿Cuál es la fem de la celda cuando el pH de la disolución desconocida es 5.0? (e) ¿Qué tan preciso tendría que ser un voltímetro para que detectara un cambio de pH de 0.01 unidades de pH?

[20.121] Un estudiante diseña un amperímetro (un dispositivo que mide la corriente eléctrica) que se basa en la electrólisis del agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos. Cuando una corriente eléctrica de magnitud desconocida pasa a través del dispositivo durante 2.00 min, se recolectan 12.3 mL de $\text{H}_2(\text{g})$ en agua saturada. La temperatura del sistema es 25.5 °C, y la presión atmosférica es 768 torr. ¿Cuál es la magnitud de la corriente en amperes?



LA ENERGÍA SOLAR PROVIENE DE LAS REACCIONES NUCLEARES de los átomos de hidrógeno en su centro.

A CONTINUACIÓN...

21.1 Radiactividad

En este capítulo aprenderemos cómo describir las reacciones nucleares mediante ecuaciones análogas a las ecuaciones químicas, en las que las cargas y las masas nucleares de los reactivos y productos están en balance. La forma más común en que los núcleos radiactivos se desintegran es por medio de la emisión de *radiaciones alfa, beta o gamma*.

21.2 Patrones de estabilidad nuclear

Veremos que la estabilidad nuclear se determina en gran medida por la *relación de neutrones a protones*. En el caso de los núcleos estables, esta relación aumenta cuando aumenta el número atómico. Todos los núcleos con 84 o más protones son radiactivos. Los núcleos pesados ganan estabilidad mediante una serie de desintegraciones nucleares que dan origen a los núcleos estables.

21.3 Transmutaciones nucleares

Estudiaremos las *transmutaciones nucleares*, las cuales son reacciones nucleares inducidas por el bombardeo de un núcleo mediante un neutrón o una partícula cargada y acelerada, por ejemplo una partícula alfa.

21.4 Velocidades de desintegración radiactiva

También aprenderemos que las desintegraciones (o decaimientos) de los radioisótopos son procesos cinéticos de primer orden que presentan vidas medias características. Las desintegraciones de los radioisótopos se utilizan para determinar la antigüedad de objetos y de formaciones geológicas.

21.5 Detección de radiactividad

Veremos que la radiación emitida por una sustancia radiactiva se detecta por medio de los contadores Geiger y los contadores de centelleos.

21.6 Cambios de energía en las reacciones nucleares

Observaremos que los cambios de energía en las reacciones nucleares se relacionan con los cambios de masa a través de la famosa ecuación de Einstein, $E = mc^2$. Las *energías de enlace de los núcleos* se reflejan en la diferencia entre las masas de los núcleos y la suma de las masas de los nucleones que los forman.

21.7 Energía nuclear: fisión

Aprenderemos que en una reacción de *fisión nuclear* un núcleo pesado se divide mediante un bombardeo nuclear para formar dos o más núcleos producto, con liberación de energía. Este tipo de reacción nuclear es la fuente de energía para las plantas de energía nuclear.

21.8 Energía nuclear: fusión

Veremos que la *fusión nuclear* resulta de la fusión de dos núcleos ligeros para formar uno más estable y más pesado.

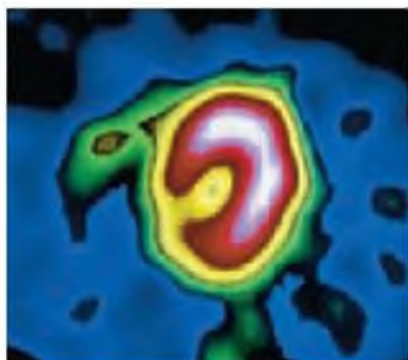
21.9 Radiación en el ambiente y en los sistemas vivos

Descubriremos que los radioisótopos presentes en la naturaleza envuelven a nuestro planeta, y a nosotros, con bajos niveles de radiación. La radiación emitida en las reacciones nucleares tiene la capacidad de ocasionar daño celular en los animales que, a su vez, puede originar cáncer y otras enfermedades. Por otra parte, el uso adecuado de la radiación puede utilizarse en la medicina para diagnosticar y tratar el cáncer.

EL SOL ES LA FUENTE DE ENERGÍA PRINCIPAL DE NUESTRO PLANETA Y ES ESENCIAL PARA LA VIDA EN LA TIERRA. La luz solar proporciona cerca de 1000 watts (1 watt = 1 J/s) de energía por metro cuadrado a la superficie terrestre. La luz solar es utilizada por las plantas para la fotosíntesis, el proceso que produce el alimento para las plantas

y el oxígeno que la mayoría de los seres vivos en la Tierra necesitan para sobrevivir. ¿Qué hace que el Sol brille? El hidrógeno se fusiona en el centro del Sol para generar helio y libera enormes cantidades de energía durante el proceso. Esta reacción de fusión del hidrógeno es un ejemplo de una *reacción nuclear*.

Una reacción nuclear involucra cambios en el núcleo de un átomo. La *química nuclear* es el estudio de las reacciones nucleares, destacando sus usos en química y sus efectos sobre los sistemas biológicos. La química nuclear influye en nuestra vida de diferentes formas, particularmente en las aplicaciones de energía y médicas. Por ejemplo, los elementos radiactivos pueden utilizarse como herramientas terapéuticas y de



▲ **Figura 21.1 Escaneo de radionúcleos.** Imagen de un detector de rayos gamma de un corazón humano normal, que se obtuvo dando seguimiento a una inyección intravenosa del radioisótopo talio-201, un emisor gamma. La zona en forma de dona de color rosa y roja representan el cañón del radioisótopo a través de músculos cardíacos sanos.

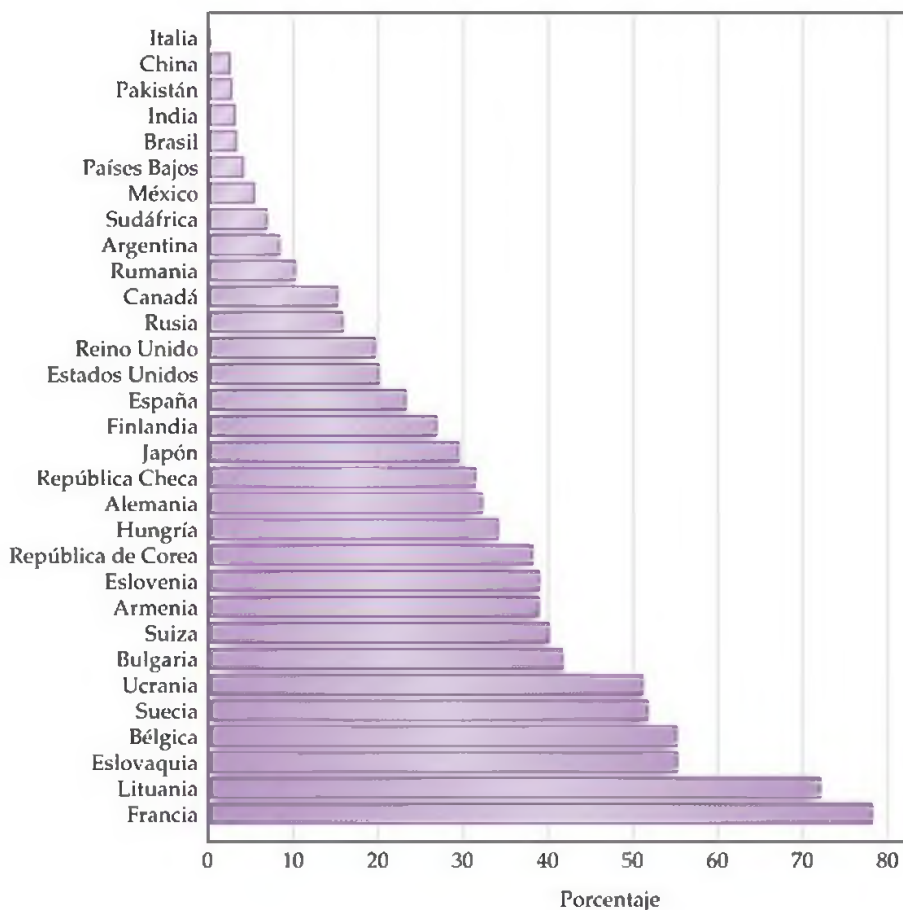
diagnóstico. La radioterapia es una forma común de tratamiento contra el cáncer, en la que los rayos gamma, emitidos por una sustancia radiactiva como el cobalto-60, son dirigidos hacia los tumores cancerosos para destruirlos. En la “prueba de esfuerzo” de talio que se utiliza mucho, un compuesto que contiene talio-201 (otra sustancia radiactiva que emite rayos gamma) se inyecta vía intravenosa al paciente. Un escáner detecta las emisiones gamma del talio que se ha concentrado en el músculo cardíaco y revela la condición de éste y de sus arterias circundantes (Figura 21.1 ◀). La radiactividad también se utiliza para ayudar a determinar los mecanismos de las reacciones químicas, para trazar el movimiento de los átomos en los sistemas biológicos y en el ambiente, y para estimar la fecha de objetos históricos importantes.

Las reacciones nucleares también se utilizan para generar electricidad. Cerca del 10% de la electricidad total generada en el mundo proviene de las plantas de energía nuclear. El porcentaje de electricidad generada a partir de la energía nuclear varía mucho entre los países: 80% en Francia, 50% en Suecia, 20% en Estados Unidos, menos del 5% en India y China, y prácticamente cero en Italia (Figura 21.2 ▼). El uso de la energía nuclear para la generación de energía y la eliminación de desechos nucleares de las plantas de energía son temas de controversia social y política. Por lo tanto, es imperativo que como ciudadanos preocupados por estas cuestiones, estemos enterados de las reacciones nucleares y los usos de las sustancias radiactivas.

21.1 RADIATIVIDAD

Para comprender las reacciones nucleares, debemos revisar y desarrollar algunas de las ideas que presentamos en la sección 2.3. Primero, recuerde que dos tipos de partículas subatómicas residen en el núcleo: el *protón* y el *neutrón*. Nos referiremos a

► **Figura 21.2 Uso de la energía nuclear para generar electricidad, 2004.** Esta gráfica de barras muestra el porcentaje de electricidad generada por medio de energía nuclear en países seleccionados.



estas partículas como **nucleones**. También recuerde que todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número de protones; este número es el *número atómico* del elemento. Sin embargo, los átomos de un elemento dado pueden tener números de neutrones por lo que pueden tener diferentes *números de masa*; el número de masa es el número total de nucleones en el núcleo. Los átomos con el mismo número atómico pero diferentes números de masa se conocen como *isótopos*.

Los diferentes isótopos de un elemento se distinguen mediante sus números de masa. Por ejemplo, los tres isótopos presentes en la naturaleza del uranio son uranio-234, uranio-235 y uranio-238, donde los sufijos numéricos representan los números de masa. Estos isótopos también se designan utilizando símbolos químicos, como ${}^{234}_{92}\text{U}$, ${}^{235}_{92}\text{U}$ y ${}^{238}_{92}\text{U}$. El superíndice es el número de masa y el subíndice es el número atómico.

Distintos isótopos tienen diferentes abundancias naturales. Por ejemplo, el 99.3% del uranio presente en la naturaleza es uranio-238, el 0.7% corresponde al uranio-235 y sólo hay trazas de uranio-234. Los distintos núcleos también tienen estabildades diferentes. De hecho, las propiedades nucleares de un átomo dependen del número de protones y neutrones en su núcleo. Un *núclido* es un núcleo con un número específico de protones y neutrones. Los núcleos que son radiactivos se conocen como **radionúclidos** y los átomos que contienen estos núcleos se conocen como **radioisótopos**.

Ecuaciones nucleares

La mayoría de los núcleos que se encuentran en la naturaleza son estables y permanecen intactos de manera indefinida. Sin embargo, los radionúclidos son inestables y de forma espontánea emiten partículas y radiación electromagnética. La emisión de radiación es una de las formas en las que un núcleo inestable se transforma en uno más estable con menos energía. La radiación emitida es la portadora de la energía en exceso. Por ejemplo, el uranio-238 es radiactivo y experimenta una reacción nuclear en la que se emiten espontáneamente núcleos de helio-4. Las partículas de helio-4 se conocen como **partículas alfa** (α) y al flujo de estas partículas se le conoce como *radiación alfa*. Cuando un núcleo de uranio-238 pierde una partícula alfa, el fragmento restante tiene un número atómico de 90 y un número de masa de 234. Si observa la tabla periódica, verá que el elemento con número atómico 90 es el Th, torio. Por lo tanto, los productos de la desintegración (o decaimiento) del uranio-238 son una partícula alfa y un núcleo de torio-234. Esta reacción se representa mediante la siguiente *ecuación nuclear*:



Cuando un núcleo se desintegra (o decae) espontáneamente de esta forma, se dice que se ha desintegrado, o que ha experimentado una *desintegración radiactiva*. Debido a que hay una partícula alfa involucrada en esta reacción, los científicos también describen el proceso como una desintegración alfa.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué cambio ocurre en el número de masa de un núcleo cuando éste emite una partícula alfa?

En la ecuación 21.1 la suma de los números de masa es la misma en ambos lados de la ecuación ($238 = 234 + 4$). Asimismo, la suma de los números atómicos de ambos lados de la ecuación es igual ($92 = 90 + 2$). Los números de masa y los números atómicos deben estar balanceados en todas las ecuaciones nucleares.

Las propiedades radiactivas del núcleo son independientes del estado químico del átomo. Por lo tanto, al escribir reacciones nucleares no nos ocupamos de la forma química (elemento o compuesto) del átomo en el que reside el núcleo.

EJERCICIO RESUELTO 21.1 | Cómo predecir el producto de una reacción nuclear

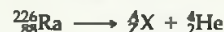
¿Qué producto se forma cuando el radio-226 experimenta una desintegración alfa?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el núcleo que se produce cuando el radio-226 pierde una partícula alfa.

Estrategia: La mejor forma de hacerlo es escribir una reacción nuclear balanceada para el proceso.

Resolución: La tabla periódica muestra que el radio tiene un número atómico de 88. El símbolo químico completo del radio-226 es por lo tanto ${}^{226}_{88}\text{Ra}$. Una partícula alfa es un núcleo de helio-4, por lo que su símbolo es ${}^4_2\text{He}$ (algunas veces escrito como ${}^4_2\alpha$). La partícula alfa es un producto de la reacción nuclear, y por lo tanto la ecuación tiene la forma siguiente:



donde A es el número de masa del núcleo producto y Z es su número atómico. Los números de masa y los números atómicos deben balancearse y entonces

$$226 = A + 4$$

y

$$88 = Z + 2$$

Por lo tanto,

$$A = 222 \quad \text{y} \quad Z = 86$$

De nuevo, a partir de la tabla periódica, el elemento con $Z = 86$ es el radón (Rn). Por lo tanto, el producto es ${}^{222}_{86}\text{Rn}$, y la ecuación nuclear es

**EJERCICIO DE PRÁCTICA**

¿Qué elemento experimenta una desintegración alfa para formar plomo-208?

Respuesta: ${}^{212}_{84}\text{Po}$.

Tipos de desintegración radiactiva

Los tres tipos más comunes de desintegración radiactiva son la radiación alfa (α), beta (β) y gamma (γ). (Sección 2.2) La tabla 21.1 resume algunas de las propiedades importantes de estos tipos de radiación. Como acabamos de explicar, la radiación alfa consiste en un flujo de núcleos de helio-4 conocido como partículas alfa, lo cual designamos como ${}^4_2\text{He}$ o ${}^4_2\alpha$.

La radiación beta consiste en flujos de partículas beta (β), los cuales son electrones de alta velocidad emitidos por un núcleo inestable. Las partículas beta se representan en las ecuaciones nucleares mediante el símbolo ${}^0_{-1}\text{e}$ o algunas veces como ${}^0_{-1}\beta$. El superíndice cero indica que la masa del electrón es extremadamente pequeña comparada con la masa de un nucleón. El subíndice -1 representa la carga negativa de la partícula, la cual es opuesta a la del protón. El yodo-131 es un isótopo que experimenta desintegración por emisión beta:

**TABLA 21.1** ■ Propiedades de la radiación alfa, beta y gamma

Propiedad	Tipo de radiación		
	α	β	γ
Carga	2+	1−	0
Masa	$6.64 \times 10^{-24} \text{ g}$	$9.11 \times 10^{-28} \text{ g}$	0
Poder relativo de penetración	1	100	10,000
Naturaleza de la radiación	Núcleos de ${}^4_2\text{He}$	Electrones	Fotones de alta energía

A partir de la ecuación 21.2 puede ver que la desintegración beta ocasiona que el número atómico aumente de 53 a 54. Por lo tanto, la emisión beta equivale a la conversión de un neutrón (${}^1_0\text{n}$) en un protón (${}^1_1\text{p}$ o ${}^1_1\text{H}$), y por consiguiente aumenta en 1 el número atómico:



Sin embargo, sólo por el hecho de que un electrón sea expulsado del núcleo no debemos pensar que el núcleo está compuesto por estas partículas, así como no consideramos que un fósforo está compuesto por chispas sólo porque las emite cuando se enciende. El electrón comienza a existir sólo cuando el núcleo experimenta una reacción nuclear.

La **radiación gamma** (o rayos gamma) consiste en fotones de alta energía (es decir, una radiación electromagnética de longitud de onda muy corta). Ésta no cambia el número atómico ni el número de masa de un núcleo y se representa como ${}^0_0\gamma$, o simplemente como γ . La radiación gamma en general acompaña a otras emisiones radiactivas, debido a que representa la energía perdida cuando los nucleones restantes se reorganizan en arreglos más estables. Por lo general, los rayos gamma no aparecen cuando escribimos ecuaciones nucleares.

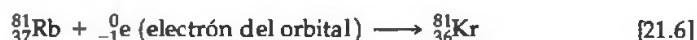
Otros dos tipos de desintegración radiactiva son la emisión de positrones y la captura de electrones. Un **positrón** es una partícula que tiene la misma masa que un electrón, pero carga opuesta.* El positrón se representa como ${}^0_{+1}\text{e}$. El isótopo del carbono-11 se desintegra por emisión de positrones:



La emisión de positrones ocasiona que el número atómico disminuya de 6 a 5. La emisión de un positrón tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón y, por consiguiente, disminuye en 1 el número atómico del núcleo:



La **captura de electrones** es la captura que realiza el núcleo de un electrón de la nube electrónica que rodea al núcleo. El rubidio-81 experimenta una desintegración de este tipo, como muestra la ecuación 21.6:



Debido a que el electrón se consume en lugar de formarse en el proceso, se muestra en el lado de los reactivos de la ecuación. La captura de electrones, así como la emisión de positrones, tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón:



La tabla 21.2 ► resume los símbolos utilizados para representar las diversas partículas elementales que en general se encuentran en las reacciones nucleares.

TABLA 21.2 ■ Partículas comunes en la desintegración radiactiva y en las transformaciones nucleares

Partícula	Símbolo
Neutrón	${}^1_0\text{n}$
Protón	${}^1_1\text{H}$ o ${}^1_1\text{p}$
Electrón	${}^0_{-1}\text{e}$
Partícula alfa	${}^4_2\text{He}$ o ${}^4_2\alpha$
Partícula beta	${}^0_{-1}\text{e}$ o ${}^0_{-1}\beta$
Positrón	${}^0_{+1}\text{e}$

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles de las partículas mencionadas en la tabla 21.2 no cambian la carga nuclear cuando son emitidas por una desintegración nuclear?

EJERCICIO RESUELTO 21.2 | Cómo escribir ecuaciones nucleares

Escriba ecuaciones nucleares para los siguientes procesos: (a) el mercurio-201 experimenta la captura de un electrón; (b) el torio-231 se desintegra para formar protactinio-231.

SOLUCIÓN

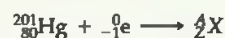
Análisis: Debemos escribir ecuaciones nucleares balanceadas en las que las masas y las cargas de los reactivos y productos sean iguales.

Estrategia: Podemos comenzar escribiendo los símbolos químicos completos de los núcleos y las partículas de desintegración que están dadas en el problema.

*El positrón tiene una vida muy corta, debido a que es aniquilada cuando colisiona con un electrón produciendo rayos gamma: ${}^0_{+1}\text{e} + {}^0_{-1}\text{e} \longrightarrow 2\gamma$.

Resolución:

(a) La información dada en el problema puede resumirse como



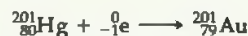
Los números de masa deben sumar lo mismo en ambos lados de la ecuación:

$$201 + 0 = A$$

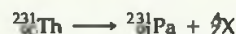
Entonces, el núcleo producto debe tener un número de masa de 201. De forma similar, balanceando los números atómicos, tenemos

$$80 - 1 = Z$$

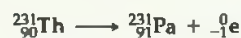
Así, el número atómico del núcleo producto debe ser 79, el cual se identifica como oro (Au):



(b) En este caso debemos determinar qué tipo de partícula se emite en el transcurso de la desintegración radiactiva:



A partir de $231 = 231 + A$ y $90 = 91 + Z$, deducimos que $A = 0$ y $Z = -1$. De acuerdo con la tabla 21.2, la partícula con estas características es la partícula beta (electrón). Por lo tanto escribimos

**■ EJERCICIO DE PRÁCTICA**

Escriba una ecuación nuclear balanceada para la reacción en la que el oxígeno-15 experimente la emisión de un positrón.

Respuesta: $^{15}_8\text{O} \longrightarrow ^{15}_7\text{N} + {}^0_{+1}\text{e}$

21.2 PATRONES DE ESTABILIDAD NUCLEAR

La estabilidad de un núcleo en particular depende de una variedad de factores. No hay una regla única que nos permita predecir si un núcleo específico es radiactivo y cómo podría desintegrarse. Sin embargo, varias observaciones empíricas ayudan a predecir la estabilidad de un núcleo.

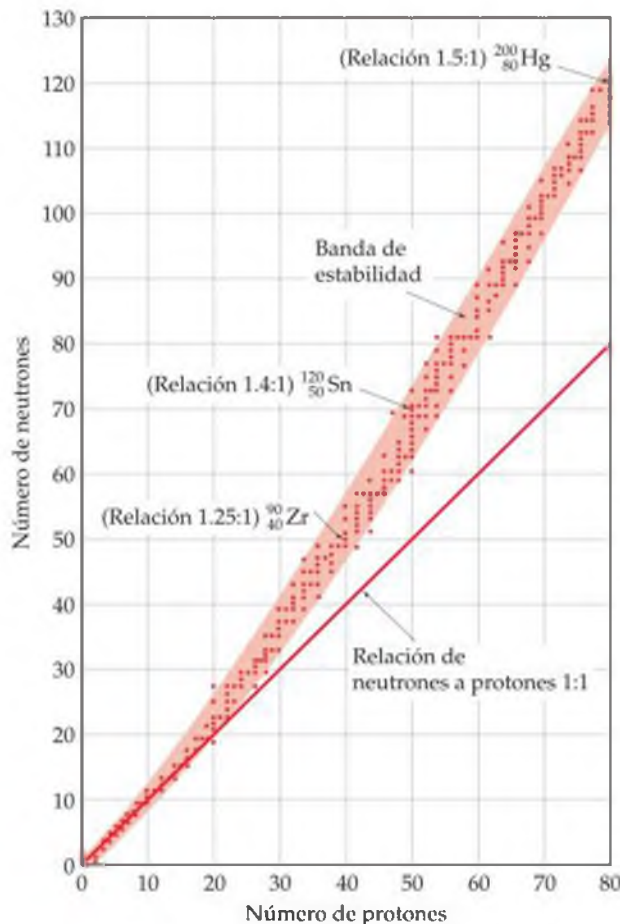
Relación de neutrones a protones

Debido a que cargas iguales se repelen entre sí, podría parecer sorprendente que un gran número de protones puedan residir dentro del pequeño volumen del núcleo. Sin embargo, a cortas distancias, existe una intensa fuerza de atracción, conocida como *fuerza nuclear*, entre los nucleones. Los neutrones están íntimamente involucrados en esta fuerza de atracción. Todos los demás núcleos diferentes al ^1_1H contienen neutrones. Conforme aumenta el número de nucleones en el núcleo, hay una necesidad siempre creciente de que los neutrones contrarresten el efecto de las repulsiones protón-protón. Los núcleos estables con números atómicos bajos (hasta aproximadamente 20) tienen casi el mismo número de neutrones y protones. En el caso de los núcleos con números atómicos mayores, el número de neutrones excede el número de protones. De hecho, el número de neutrones necesario para crear un núcleo estable aumenta más rápido que el número de protones, como muestra la figura 21.3 ►. Entonces, las relaciones de neutrones a protones de los núcleos estables aumentan cuando aumenta el número atómico.

La banda de color de la figura 21.3 es el área dentro de la cual se encuentran todos los núcleos estables. A esta área se le conoce como *banda de estabilidad*. La banda de estabilidad termina en el elemento 83 (bismuto). *Todos los núcleos con 84 o más protones (número atómico ≥ 84) son radiactivos*. Por ejemplo, todos los isótopos del uranio, número atómico 92, son radiactivos.

PIÉNSELO UN POCO

Utilizando la figura 21.3, estime el número de neutrones óptimo para un núcleo que contiene 70 protones.

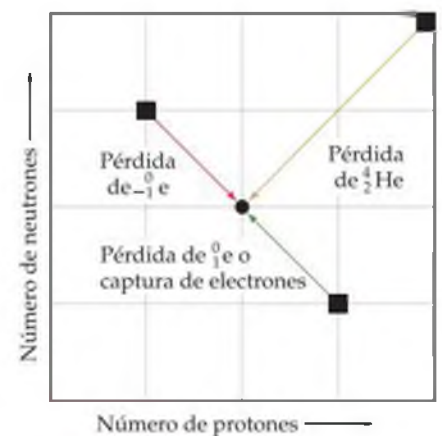


▲ **Figura 21.3 Banda de estabilidad.** El número de neutrones aparece graficado en función del número de protones de núcleos estables. Conforme aumenta el número atómico, la relación de neutrones a protones de núcleos estables aumenta. Los núcleos estables se ubican en el área sombreada de la gráfica, conocida como la banda de estabilidad. La mayoría de los núcleos radiactivos se encuentran fuera de esta banda.

El tipo de desintegración radiactiva que experimenta un radionúclido específico depende en gran medida de cómo se compara su relación neutrones a protones con aquellas de los núcleos cercanos dentro de la banda de estabilidad. Podemos representar tres situaciones generales:

1. **Núcleos por arriba de la banda de estabilidad (relaciones de neutrones a protones grandes).** Estos núcleos ricos en neutrones pueden disminuir su relación y moverse hacia la banda de estabilidad emitiendo una partícula beta. La emisión beta disminuye el número de neutrones y aumenta el número de protones en un núcleo, como muestra la ecuación 21.3.
2. **Núcleos por abajo de la banda de estabilidad (relaciones de neutrones a protones pequeñas).** Estos núcleos ricos en protones pueden aumentar su relación ya sea por la emisión de positrones o por la captura de electrones. Ambos tipos de desintegración aumentan el número de neutrones y disminuyen el número de protones, como muestran las ecuaciones 21.5 y 21.7. La emisión de positrones es más común que la captura de electrones entre los núcleos ligeros. Sin embargo, la captura de electrones se vuelve cada vez más común conforme aumenta la carga nuclear.
3. **Núcleos con números atómicos ≥ 84 .** Estos núcleos pesados, los cuales se encuentran más allá del límite superior derecho de la banda de estabilidad, tienden a experimentar una emisión alfa. La emisión de una partícula alfa disminuye en 2 tanto el número de neutrones como el número de protones, moviendo el núcleo en diagonal hacia la banda de estabilidad.

La figura 21.4 ► resume estas tres situaciones.



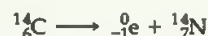
▲ **Figura 21.4 Cambios de protones y neutrones en procesos nucleares.** La gráfica muestra los resultados de la emisión alfa (${}^4_2\text{He}$), emisión beta (${}^0_{-1}\text{e}$), emisión de positrón (${}^0_1\text{e}$) y captura de electrones sobre el número de protones y neutrones en un núcleo. En el desplazamiento de izquierda a derecha o de abajo hacia arriba, cada cuadro representa un protón o neutrón adicional, respectivamente. El desplazamiento en la dirección inversa indica la pérdida de un protón o un neutrón.

EJERCICIO RESUELTO 21.3 Predicción de modos de desintegración nuclear

Prediga el modo de desintegración de (a) carbono-14, (b) xenón-118.

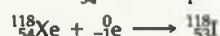
SOLUCIÓN**Análisis:** Se nos pide predecir los modos de desintegración de dos núcleos.**Estrategia:** Para hacer esto debemos calcular las relaciones neutrones a protones y comparar los valores con aquellos que corresponden a los núcleos que se encuentran dentro de la banda de estabilidad que muestra la figura 21.3.**Resolución:**

(a) El carbono tiene un número atómico de 6. Entonces, el carbono-14 tiene 6 protones y $14 - 6 = 8$ neutrones, lo que da una relación de neutrones a protones de $\frac{8}{6} = 1.3$. Los elementos con números atómicos bajos en general tienen núcleos estables con aproximadamente igual número de neutrones y protones. Por lo tanto, el carbono-14 tiene una relación de neutrones a protones elevada, y esperamos que se desintegre mediante la emisión de una partícula beta:



De hecho, éste es el modo de desintegración observado en el carbono-14.

(b) El xenón tiene un número atómico de 54. Entonces, el xenón-118 tiene 54 protones y $118 - 54 = 64$ neutrones, lo que da una relación de neutrones a protones de $\frac{64}{54} = 1.2$. De acuerdo con la figura 21.3, los núcleos estables de esta región de la banda de estabilidad tienen relaciones neutrones a protones más grandes que el xenón-118. El núcleo puede aumentar esta relación mediante la emisión de positrones o la captura de electrones:

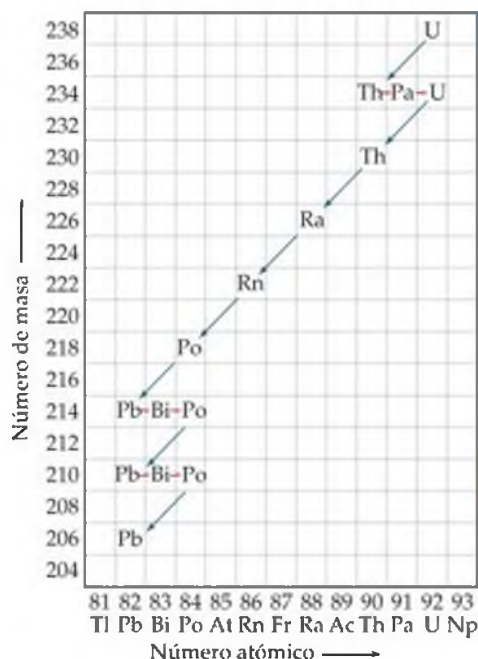


En este caso se observan ambos modos de desintegración.

Comentario: Recuerde que nuestras pautas no siempre funcionan. Por ejemplo, el torio-233, ${}^{233}_{90}\text{Th}$, el cual esperaríamos que experimentara una desintegración alfa, en realidad experimenta una desintegración beta. Además, unos cuantos núcleos radiactivos en realidad se encuentran dentro de la banda de estabilidad. Por ejemplo, tanto el ${}^{140}_{60}\text{Nd}$ como el ${}^{150}_{60}\text{Nd}$, son estables y se encuentran en la banda de estabilidad. Sin embargo, el ${}^{147}_{60}\text{Nd}$, el cual se encuentra entre ellos, es radiactivo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga el modo de desintegración del (a) plutonio-239, (b) indio-120.

Respuestas: (a) desintegración α , (b) desintegración β .**Series radiactivas**

Algunos núcleos, como el uranio-238, no pueden obtener estabilidad por medio de una sola emisión. En consecuencia, se presenta una serie de emisiones sucesivas. Como muestra la figura 21.5, el uranio-238 se desintegra a torio-234, el cual es radiactivo y se desintegra a protactinio-234. Este núcleo también es inestable y posteriormente se desintegra. Tales reacciones sucesivas continúan hasta que se forma un núcleo estable, plomo-206. Una serie de reacciones nucleares que comienza con un núcleo inestable y termina con uno estable, se conoce como **serie radiactiva**, o **serie de desintegración nuclear**. Tres de estas series se presentan en la naturaleza. Además de la serie que comienza con uranio-238 y termina con plomo-206, una comienza con uranio-235 y termina con plomo-207, y otra comienza con torio-232 y termina con plomo-208.

◀ **Figura 21.5** Serie de desintegración nuclear para el uranio-238. El núcleo de ${}^{238}_{92}\text{U}$ se desintegra a ${}^{234}_{90}\text{Th}$. Los procesos de desintegración subsiguientes finalmente forman el núcleo estable ${}^{206}_{82}\text{Pb}$. Cada flecha azul corresponde a la pérdida de una partícula alfa; cada flecha roja corresponde a la pérdida de una partícula beta.

Observaciones adicionales

Dos observaciones adicionales le pueden ayudar a predecir la estabilidad nuclear:

- Los núcleos con 2, 8, 20, 28, 50 u 82 protones o 2, 8, 20, 28, 50, 82 o 126 neutrones por lo general son más estables que los núcleos que no contienen estos números de nucleones. Estos números de protones y neutrones se conocen como **números mágicos**.
- Los núcleos con números pares de protones y neutrones en general son más estables que aquellos con números impares de nucleones, como muestra la tabla 21.3 ▶.

Estas observaciones pueden comprenderse en términos del *modelo de capas del núcleo*, en el cual los nucleones se describen como si estuvieran en capas, de forma análoga a la estructura de capas de los electrones en los átomos. Así como ciertos números de electrones (2, 8, 18, 36, 54 y 86) corresponden a configuraciones electrónicas de capas completas estables, también los números mágicos de los nucleones representan capas completas de los núcleos. Como un ejemplo de la estabilidad de los núcleos con números mágicos de nucleones, observe que la serie radiactiva descrita en la figura 21.5 termina con la formación del núcleo estable $^{208}_{82}\text{Pb}$ el cual tiene un número mágico de protones (82).

También hay evidencias que sugieren que los pares de protones y los pares de neutrones tienen una estabilidad especial, de forma análoga a los pares de electrones en las moléculas. Entonces, los núcleos estables con un número par de protones y un número par de neutrones son mucho más numerosos que aquellos con números impares (Tabla 21.3).

TABLA 21.3 ■ Número de isótopos estables con números pares e impares de protones y neutrones

Número de isótopos estables	Protones	Neutrones
157	Par	Par
53	Par	Impar
50	Impar	Par
5	Impar	Impar

■ EJERCICIO RESUELTO 21.4 Predicción de la estabilidad nuclear

Prediga cuáles de estos núcleos son muy estables: ^4_2He , $^{40}_{20}\text{Ca}$, $^{98}_{43}\text{Tc}$?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide identificar núcleos muy estables, dados sus números de masa y números atómicos.

Estrategia: Veremos si los números de los protones y los neutrones corresponden a números mágicos.

Resolución: El núcleo ^4_2He (la partícula alfa) tiene un número mágico tanto de protones (2) como de neutrones (2) y es muy estable. El núcleo $^{40}_{20}\text{Ca}$ también tiene un número mágico de protones (20) y de neutrones (20) y es muy estable.

El núcleo $^{98}_{43}\text{Tc}$ no tiene un número mágico de protones ni de neutrones. De hecho, tiene un número impar de protones (43) y de neutrones (55). Existen muy pocos núcleos estables con números impares tanto de protones como de neutrones. De hecho, el tecnecio-98 es radiactivo.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuáles de los siguientes núcleos esperarías que presentara una gran estabilidad: $^{118}_{50}\text{Sn}$, $^{210}_{88}\text{At}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$?

Respuesta: $^{118}_{50}\text{Sn}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$.

21.3 TRANSMUTACIONES NUCLEARES

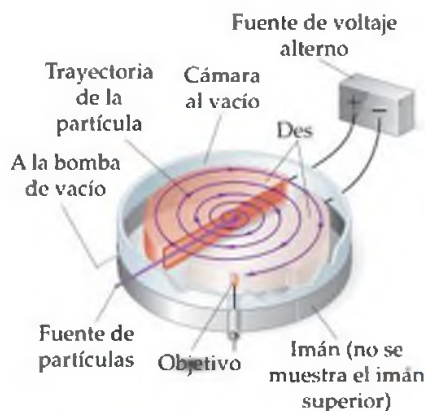
Hasta el momento hemos analizado las reacciones nucleares en las que un núcleo se desintegra de manera espontánea. Un núcleo también puede cambiar su identidad si es impactado por un neutrón o por otro núcleo. Las reacciones nucleares que son inducidas de esta forma se conocen como **transmutaciones nucleares**.

En 1919, Ernest Rutherford desarrolló la primera conversión de un núcleo en otro. Tuvo éxito al convertir nitrógeno-14 en oxígeno-17, más un protón, utilizando partículas alfa de alta velocidad emitidas por el radio. La reacción es



Esta reacción demostró que impactar núcleos con partículas como las alfa podrían inducir reacciones nucleares. Tales reacciones hicieron posible la síntesis de cientos de radioisótopos en el laboratorio.

En ocasiones las transmutaciones nucleares se representan en forma descriptiva condensada (o notación abreviada), en el orden siguiente: el núcleo objetivo, la partícula que bombardea, la partícula emitida y el núcleo producto. Escrita de esta forma, la ecuación 21.8 es $^{14}_7\text{N}(\alpha, p)^{14}_6\text{C}$. La partícula alfa, el protón y el neutrón se abrevian como α , p y n , respectivamente.



▲ **Figura 21.6** Dibujo esquemático de un ciclotrón. Las partículas con carga se aceleran alrededor del anillo aplicando un voltaje alterno a los des.

■ EJERCICIO RESUELTO 21.5

Cómo escribir una ecuación nuclear balanceada

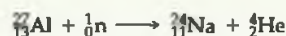
Escriba la ecuación nuclear balanceada para el proceso resumido como $^{27}_{13}\text{Al}(n, \alpha)^{24}_{11}\text{Na}$.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos ir de la forma descriptiva condensada de la reacción nuclear a la ecuación nuclear balanceada.

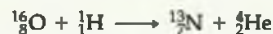
Estrategia: Llegamos a la ecuación nuclear completa escribiendo n y α , cada uno con su subíndice y superíndice asociados.

Resolución: La n es la abreviatura de neutrón (1_0n), y α representa una partícula (^4_2He). El neutrón es la partícula que bombardea y la partícula alfa es un producto. Por lo tanto, la ecuación nuclear es



■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando la notación abreviada, escriba la reacción nuclear



Respuesta: $^{16}_8\text{O}(p, \alpha)^{13}_7\text{N}$.



▲ **Figura 21.7** CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), Ginebra, Suiza. Las partículas se aceleran a energías muy altas haciéndolas circular a través de los imanes del anillo, el cual tiene una circunferencia de 27 km.

Aceleración de partículas cargadas

Las partículas con carga, como las partículas alfa, deben moverse muy rápido para superar la repulsión electrostática entre ellas y el núcleo objetivo. A mayor carga nuclear en el proyectil o en el objetivo, más rápido deberá moverse el proyectil para provocar una reacción nuclear. Se han desarrollado muchos métodos para acelerar las partículas con carga, utilizando campos magnéticos y electrostáticos fuertes. Estos **aceleradores de partículas**, popularmente conocidos como "rompeátomos", tienen los nombres de *ciclotrón* y *sincrotrón*. La figura 21.6 ◀ ilustra al ciclotrón. Los electrodos huecos en forma de D se conocen como "des". Las partículas proyectil se introducen en una cámara al vacío dentro del ciclotrón. Después se aceleran las partículas haciendo que los des tengan alternadamente carga positiva y negativa. Los imanes colocados por arriba y por debajo de los des mantienen a las partículas moviéndose en una trayectoria espiral hasta que finalmente son desviadas hacia fuera del ciclotrón y surgen para impactar a

la sustancia objetivo. Los aceleradores de partículas se utilizan para sintetizar elementos pesados, para investigar la estructura fundamental de la materia y por último para contestar preguntas sobre el comienzo del universo. La figura 21.7 ◀ muestra una vista aérea del CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), la Organización Europea para la Investigación Nuclear, cerca de Ginebra, Suiza.

Uso de neutrones

La mayoría de los isótopos sintéticos utilizados en medicina e investigación científica se preparan utilizando neutrones como proyectiles. Debido a que los neutrones son neutros, no son repelidos por el núcleo. Como consecuencia, no necesitan ser acelerados, como las partículas con carga, para originar reacciones nucleares. Los neutrones necesarios se producen mediante las reacciones que se llevan a cabo en los reactores nucleares. Por ejemplo, el cobalto-60, el cual se utiliza en la radioterapia contra el cáncer, se produce por medio de la captura de neutrones. El hierro-58 se coloca en un reactor nuclear, en donde los neutrones lo bombardean. Se lleva a cabo la siguiente secuencia de reacciones:



PIÉNSELO UN POCO

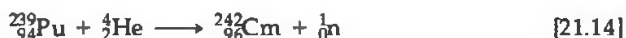
¿Es posible acelerar neutrones en un acelerador de partículas, utilizando campos electrostáticos o magnéticos?, ¿por qué?

Elementos transuránicos

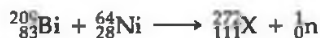
Las transmutaciones artificiales se han utilizado para producir los elementos con número atómico superior a 92. Estos elementos se conocen como **elementos transuránicos** debido a que se presentan inmediatamente después del uranio en la tabla periódica. Los elementos 93 (neptunio, Np) y 94 (plutonio, Pu) fueron descubiertos en 1940. Éstos se produjeron bombardeando uranio-238 con neutrones:



Los elementos con números atómicos todavía más grandes por lo regular se forman en pequeñas cantidades en aceleradores de partículas. Por ejemplo, el curio-242 se forma cuando un objetivo (o blanco) de plutonio-239 se bombardea con partículas alfa aceleradas:



En 1944 un equipo de científicos europeos sintetizó el elemento 111 mediante el bombardeo de un objetivo de bismuto durante varios días con un haz de átomos de níquel:



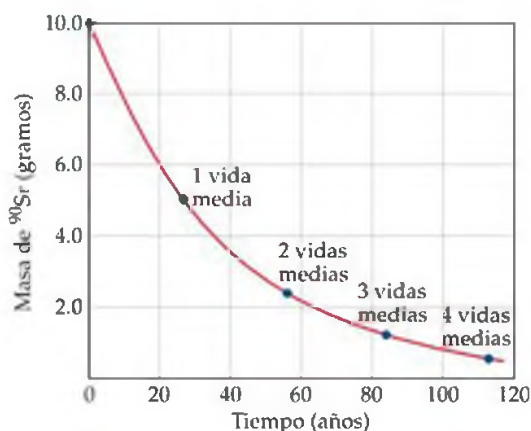
Sorprendentemente su descubrimiento se basó en la detección de sólo tres átomos del nuevo elemento. Los núcleos son de vida media muy corta y experimentaron una desintegración alfa a milisegundos de su síntesis. En 2004 los científicos informaron la síntesis de los elementos 113 y 115. Al momento de la publicación de este libro, estos resultados aún tenían que ser confirmados, aunque los resultados parecen promisorios. En 2006 se presentó la evidencia del elemento 118. Aún no se han elegido los nombres y los símbolos de estos nuevos elementos.

21.4 VELOCIDADES DE DESINTEGRACIÓN RADIATIVA

Algunos radioisótopos, como el uranio-238, se encuentran en la naturaleza, aunque no son estables. Otros radioisótopos no existen en la naturaleza, aunque pueden sintetizarse en reacciones nucleares. Para comprender esta diferencia, debemos reconocer que distintos núcleos experimentan desintegraciones radiactivas a diferentes velocidades. Muchos radioisótopos se desintegran casi por completo en cuestión de segundos o menos, por lo que no los encontramos en la naturaleza. Por otra parte, el uranio-238 se desintegra muy lentamente. Por lo tanto, a pesar de su inestabilidad, aún podemos observar lo que queda desde que se formó en el universo hace mucho tiempo.

TABLA 21.4 ■ Vidas medias y tipo de desintegración de varios radioisótopos

	Isótopo	Vida media (años)	Tipo de desintegración
Radioisótopos naturales	$^{238}_{92}\text{U}$	4.5×10^9	Alfa
	$^{235}_{92}\text{U}$	7.0×10^8	Alfa
	$^{232}_{90}\text{Th}$	1.4×10^{10}	Alfa
	$^{40}_{19}\text{K}$	1.3×10^9	Beta
	$^{14}_6\text{C}$	5715	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}\text{Pu}$	24,000	Alfa
	$^{137}_{55}\text{Cs}$	30	Beta
	$^{90}_{38}\text{Sr}$	28.8	Beta
	$^{131}_{53}\text{I}$	0.022	Beta



▲ **Figura 21.8** Desintegración de una muestra de 10.0 g de $^{90}_{38}\text{Sr}$ ($t_{1/2} = 28.8$ años).

La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Recuerde que un proceso de primer orden tiene una **vida media** característica, la cual es el tiempo requerido para que la mitad de cualquier cantidad dada de una sustancia reaccione. (Sección 14.4) Las velocidades de desintegración de los núcleos por lo regular se expresan en términos de sus vidas medias. Cada isótopo tiene su propia vida media característica. Por ejemplo, la vida media del estroncio-90 es 28.8 años. Si comenzamos con 10.0 g de estroncio-90, sólo 5.0 g de ese isótopo quedarían después de 28.8 años, y sólo 2.5 g después de otros 28.8 años, y así sucesivamente. El estroncio-90 se desintegra a itrio-90:



La figura 21.8 ◀ muestra la pérdida del estroncio-90 como una función del tiempo.

Se conocen vidas medias tan cortas como millonésimas de segundo y tan grandes como miles de millones de años. Las vidas medias de algunos radioisótopos aparecen en la tabla 21.4 ▲. Una característica importante de las vidas medias de las desintegraciones nucleares es que no se ven afectadas por condiciones externas como la temperatura, presión o estado de combinación química. Por lo tanto, a diferencia de las sustancias químicas tóxicas, los átomos radiactivos no pueden volverse inofensivos mediante una reacción química o algún otro tratamiento práctico. En este punto nada puede hacerse, más que dejar que estos núcleos pierdan radiactividad en sus velocidades características. Mientras tanto debemos tomar precauciones para evitar que los radioisótopos, como los que se producen en las plantas de energía nuclear, (Sección 21.7) lleguen al ambiente debido al daño que la radiación puede ocasionar.

■ EJERCICIO RESUELTO 21.6 | Cálculo que involucra vidas medias

La vida media del cobalto-60 es de 5.3 años. ¿Cuánto queda de una muestra de 1.000 mg de cobalto-60 después de un periodo de 15.9 años?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la vida media del cobalto-60 y se nos pide calcular la cantidad de cobalto-60 que queda de una muestra inicial de 1.000 mg después de un periodo de 15.9 años.

Estrategia: Utilizaremos el hecho de que la vida media de un proceso de desintegración de primer orden es una constante.

Resolución: Observamos que $5.3 \times 3 = 15.9$. Por lo tanto, un periodo de 15.9 años representa tres vidas medias del cobalto-60. Al final de una vida media quedan 0.500 mg de cobalto-60, al final de dos vidas medias quedan 0.250 mg y al final de tres vidas medias quedan 0.125 mg.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El carbono-11, utilizado para la obtención de imágenes médicas, tiene una vida media de 20.4 min. Se forman núclidos de carbono-11 y después los átomos de carbono se incorporan en un compuesto apropiado. La muestra resultante se inyecta a un paciente y se obtiene la imagen médica. Si todo el proceso requiere de cinco vidas medias, ¿qué porcentaje del carbono-11 original queda en ese tiempo?

Respuesta: 3.12%.

Fechado radiométrico

Debido a que la vida media de cualquier núclido en particular es constante, la vida media puede servir como un reloj nuclear para determinar la antigüedad de diferentes objetos. Al método de fechado de objetos basado en sus isótopos y en las abundancias de los isótopos se le conoce como fechado radiométrico.

Por ejemplo, el carbono-14 se ha utilizado para determinar la antigüedad de materiales orgánicos (Figura 21.9 ▶). Esta técnica se conoce como fechado por radiocarbono (o datación por radiocarbono). El procedimiento se basa en la formación de carbono-14 mediante la captura de neutrones solares de la atmósfera superior:



Esta reacción proporciona una pequeña pero razonable fuente constante de carbono-14. El carbono-14 es radiactivo, y experimenta una desintegración beta con una vida media de 5715 años:



El carbono-14 se incorpora en dióxido de carbono, el cual a su vez se incorpora, a través de la fotosíntesis, en moléculas más complejas que contienen carbono dentro de las plantas. Cuando los animales comen las plantas, el carbono-14 se incorpora dentro de ellos. Debido a que una planta o animal vivos tienen una ingesta constante de compuestos de carbono, es posible mantener una relación de carbono-14 a carbono-12 que es casi idéntica a la de la atmósfera. Sin embargo, una vez que el organismo muere, ya no ingiere compuestos de carbono para abastecer de nuevo el carbono-14 que se pierde por la desintegración radiactiva. Por lo tanto, la relación de carbono-14 a carbono-12 disminuye. Al medir esta relación y al compararla con la de la atmósfera, podemos estimar la antigüedad de un objeto. Por ejemplo, si la razón disminuye a la mitad de la que corresponde a la atmósfera, podemos concluir que el objeto tiene una vida media, o 5715 años de antigüedad. Este método no puede utilizarse para estimar el tiempo que tienen los objetos más antiguos que 50,000 años aproximadamente. Después de este tiempo la radiactividad es demasiado baja para medirla con exactitud.

En el fechado por radiocarbono, una suposición razonable es que la relación de carbono-14 a carbono-12 en la atmósfera ha sido relativamente constante durante los últimos 50,000 años. Sin embargo, debido a que las variaciones en la actividad solar controlan la cantidad producida de carbono-14 en la atmósfera, la relación carbono-14/carbono-12 puede variar. Podemos hacer correcciones para este efecto, utilizando otros tipos de fechado. Recientemente los científicos han comparado el fechado por carbono-14 con información sobre los anillos de los árboles, corales, sedimentos de los lagos, centros de hielo y otras fuentes naturales para corregir las variaciones en el “reloj” del carbono-14 de hasta 26,000 años.

También es posible utilizar otros isótopos para estimar la antigüedad de otros tipos de objetos. Por ejemplo, se necesitan 4.5×10^9 años para que la mitad de una muestra de uranio-238 se desintegre en plomo-206. Por lo tanto, la antigüedad de las rocas que contienen uranio puede determinarse midiendo la relación de plomo-206 a uranio-238. Si el plomo-206 se hubiera incorporado de alguna forma a la roca mediante procesos químicos normales, en lugar de hacerlo mediante una desintegración radiactiva, la roca también contendría grandes cantidades del isótopo más abundante plomo-208. En ausencia de grandes cantidades de este isótopo “geonormal” del plomo, se asume que todo el plomo-206 fue en alguna época uranio-238.

Las rocas más antiguas encontradas en la Tierra datan de aproximadamente 3×10^9 años. Esta antigüedad indica que la corteza terrestre ha sido sólida durante al menos este tiempo. Los científicos estiman que se necesitaron entre 1×10^9 a 1.5×10^9 años para que la Tierra se enfriara y su superficie se solidificara, lo que indica que la edad de la Tierra es de 4.5×10^9 años (entre cuatro mil y cuatro mil quinientos millones de años).

Cálculos basados en la vida media

Hasta ahora nuestra explicación ha sido principalmente cualitativa. Ahora consideraremos el tema de las vidas medias desde un punto de vista más cuantitativo. Este enfoque nos permite responder a preguntas como las siguientes: ¿cómo determinamos la vida media del uranio-238? De forma similar, ¿cómo determinamos cuantitativamente la antigüedad de un objeto?



▲ **Figura 21.9 Fechado por radiocarbono.** Esta máquina, un acelerador lineal, analiza la cantidad de carbono-14 en el dióxido de carbono producido por la combustión de una muestra en oxígeno. La relación de carbono-14 a carbono-12 está relacionada con el tiempo desde la muerte del animal o la planta que se está investigando.

La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Por lo tanto, su velocidad es proporcional al número de núcleos radiactivos, N , en la muestra:

$$\text{Velocidad} = kN \quad [21.18]$$

La constante de velocidad de primer orden, k , se conoce como *constante de desintegración*. A la velocidad a la que una muestra se desintegra se le llama **actividad**, y con frecuencia se expresa como el número de desintegraciones observadas por unidad de tiempo. El **becquerel** (Bq) es la unidad SI para expresar la actividad de una fuente de radiación en particular (es decir, la velocidad a la que ocurren las desintegraciones nucleares). Un becquerel se define como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad más antigua, aunque todavía muy utilizada, para la actividad es el **curie** (Ci), definido como 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo, que es la velocidad de desintegración de 1 g de radio. Entonces, una muestra de 4.0 mCi de cobalto-60 experimenta $(4.0 \times 10^{-3}) \times (3.7 \times 10^{10})$ desintegraciones por segundo = 1.5×10^8 desintegraciones por segundo y tiene una actividad de 1.5×10^8 Bq. Cuando una muestra radiactiva se desintegra, la cantidad de radiación que emana de la muestra también se desintegra. Por ejemplo, la vida media del cobalto-60 es de 5.26 años. La muestra de 4.0 mCi de cobalto-60 tendría, después de 5.26 años, una actividad radiactiva de 2.0 mCi, o 7.5×10^7 Bq.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué una desintegración radiactiva espontánea no puede ser un proceso cinético de orden cero o de segundo orden?

Como vimos en la sección 14.4, una ley de velocidad de primer orden puede transformarse en la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \quad [21.19]$$

En esta ecuación, t es el intervalo de tiempo de desintegración, k es la constante de desintegración, N_0 es el número inicial de núcleos (al tiempo cero) y N_t es el número que queda después del intervalo de tiempo. Tanto la masa de un radioisótopo específico como su actividad son proporcionales al número de núcleos radiactivos. Entonces, tanto la relación de la masa en cualquier tiempo t con respecto a la masa al tiempo $t = 0$, o la relación de las actividades al tiempo t y al tiempo $t = 0$ pueden ser sustituidas por N_t/N_0 en la ecuación 21.19.

A partir de la ecuación 21.19 podemos obtener la relación entre la constante de desintegración, k , y la vida media, $t_{1/2}$.  (Sección 14.4)

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad [21.20]$$

Por lo tanto, si conocemos el valor de la constante de desintegración o el de la vida media, podemos calcular el valor de la otra.

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Duplicar la masa de una muestra radiactiva cambia la cantidad de radiactividad que presenta la muestra? (b) ¿Duplicar la masa cambia la vida media de la desintegración radiactiva?

■ EJERCICIO RESUELTO 21.7 | Cálculo de la antigüedad de un mineral

Una roca contiene 0.257 mg de plomo-206 por cada miligramo de uranio-238. La vida media de desintegración del uranio-238 a plomo-206 es de 4.5×10^9 años. ¿Qué tan antigua es la roca?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos indica que la muestra de la roca tiene cierta cantidad de plomo-206 por cada unidad de peso del uranio-238 y se nos pide estimar la antigüedad de la roca.

Estrategia: El plomo-206 es el producto de la desintegración radiactiva del uranio-238. Asumiremos que la única fuente de plomo-206 en la roca proviene de la desintegración del uranio-238, con una vida media conocida. Para aplicar las expresiones cinéticas de primer orden (Ecuaciones 21.19 y 21.20) y calcular el tiempo que ha pasado desde que se formó la roca, primero debemos calcular cuánto uranio-238 había en un principio por cada miligramo que hay en la actualidad.

Resolución: Asumamos que la roca actualmente contiene 1.000 mg de uranio-238 y por lo tanto 0.257 mg de plomo-206. Por lo tanto la cantidad de uranio-238 en la roca cuando se formó por primera vez es igual a 1.000 mg más la cantidad que se ha desintegrado en plomo-206. Debido a que la masa de los átomos de plomo no es la misma que la de los átomos de uranio, no podemos simplemente sumar 1.000 mg y 0.257 mg. Tenemos que multiplicar la masa presente de plomo-206 (0.257 mg) por la relación del número de masa del uranio con el del plomo, en el que se ha desintegrado. El total original de ^{238}U entonces era

$$\begin{aligned}\text{Original } ^{238}\text{U} &= 1.000 \text{ mg} + \frac{238}{206} (0.257 \text{ mg}) \\ &= 1.297 \text{ mg}\end{aligned}$$

Utilizando la ecuación 21.20 podemos calcular la constante de desintegración para el proceso a partir de su vida media:

$$k = \frac{0.693}{4.5 \times 10^9 \text{ años}} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$$

Si reacomodamos la ecuación 21.19 para despejar el tiempo, t , y sustituimos las cantidades conocidas obtenemos

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}} \ln \frac{1.000}{1.297} = 1.7 \times 10^9 \text{ años}$$

Comentario: Si quiere comprobar este resultado, podría utilizar el hecho de que el uranio-237 se desintegra en plomo-207 con una vida media de 7×10^8 años, y medir las cantidades relativas de uranio-237 y plomo-207 en la roca.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un objeto de madera de una zona arqueológica está sujeto a un fechado por radiocarbono. Resultó que la actividad de la muestra que se debe al ^{14}C es de 11.6 desintegraciones por segundo. La actividad de una muestra de carbono con la misma masa tomada de la madera nueva es de 15.2 desintegraciones por segundo. La vida media del ^{14}C es 5715 años. ¿Cuál es la antigüedad de la muestra arqueológica?

Respuesta: 2230 años.

■ EJERCICIO RESUELTO 21.8 Cálculos que involucran la desintegración radiactiva

Si comenzamos con 1.000 g de estroncio-90, quedarán 0.953 g después de 2.00 años. (a) ¿Cuál es la vida media del estroncio-90? (b) ¿Cuánto estroncio-90 quedará después de 5.00 años? (c) ¿Cuál es la actividad inicial de la muestra en Bq y Ci?

SOLUCIÓN

(a) Análisis: Se nos pide calcular una vida media, $t_{1/2}$, de acuerdo con los datos que nos indican cuánto de un núcleo radiactivo se ha desintegrado en un periodo determinado ($N_0 = 1.000 \text{ g}$, $N_t = 0.953 \text{ g}$ y $t = 2.00 \text{ años}$).

Estrategia: Primero calculamos la constante de velocidad para la desintegración, k , y después la utilizamos para calcular $t_{1/2}$.

Resolución: De la ecuación 21.19 despejamos la constante de desintegración, k , y luego utilizamos la ecuación 21.20 para calcular la vida media, $t_{1/2}$:

$$\begin{aligned}k &= -\frac{1}{t} \ln \frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{2.00 \text{ años}} \ln \frac{0.953 \text{ g}}{1.000 \text{ g}} \\ &= -\frac{1}{2.00 \text{ años}} (-0.0481) = 0.0241 \text{ años}^{-1} \\ t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.0241 \text{ años}^{-1}} = 28.8 \text{ años}\end{aligned}$$

(b) Análisis: Se nos pide calcular la cantidad que queda de un radionúclido después de un periodo dado.

Estrategia: Debemos calcular la cantidad de estroncio al tiempo t , N_t , utilizando la cantidad inicial, N_0 , y la constante de velocidad de desintegración, k , calculada en el inciso (a).

Resolución: De nuevo utilizamos la ecuación 21.19, con $k = 0.0241 \text{ años}^{-1}$, y obtenemos

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt = -(0.0241 \text{ años}^{-1})(5.00 \text{ años}) = -0.120$$

Calculamos N_t/N_0 a partir de $\ln(N_t/N_0) = -0.120$, utilizando la función e^x o INV LN de una calculadora:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-0.120} = 0.887$$

Como $N_0 = 1.000 \text{ g}$, tenemos

$$N_t = (0.887)N_0 = (0.887)(1.000 \text{ g}) = 0.887 \text{ g}$$

(c) Análisis: Se nos pide calcular la actividad de la muestra en becquerels y curies.

Estrategia: Primero debemos calcular el número de desintegraciones por segundo por átomo y después multiplicarlo por el número de átomos en la muestra.

Resolución: El número de desintegraciones por átomo por segundo está dado mediante la constante de velocidad, k .

$$k = \left(\frac{0.0241}{\text{años}} \right) \left(\frac{1 \text{ año}}{365 \text{ días}} \right) \left(\frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}} \right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 7.64 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

Para obtener el número total de desintegraciones por segundo, calculamos el número de átomos en la muestra. Multiplicamos esta cantidad por k , donde expresamos k como el número de desintegraciones por átomo por segundo, para obtener el número de desintegraciones por segundo:

$$\begin{aligned} (1.000 \text{ g } ^{90}\text{Sr}) \left(\frac{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}}{90 \text{ g } ^{90}\text{Sr}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Sr}}{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}} \right) &= 6.7 \times 10^{21} \text{ átomos } ^{90}\text{Sr} \\ \text{Desintegraciones totales/s} &= \left(\frac{7.64 \times 10^{-10} \text{ desintegraciones}}{\text{átomo} \cdot \text{s}} \right) (6.7 \times 10^{21} \text{ átomos}) \\ &= 5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s} \end{aligned}$$

Debido a que un Bq es una desintegración por segundo, la actividad es sólo $5.1 \times 10^{12} \text{ Bq}$. La actividad en Ci está dada por

$$(5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s}) \left(\frac{1 \text{ Ci}}{3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}} \right) = 1.4 \times 10^2 \text{ Ci}$$

Sólo hemos utilizado dos cifras significativas en los productos de estos cálculos, debido a que no conocemos el peso atómico del ^{90}Sr con más de dos cifras significativas sin buscarlo en una fuente especial.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra que va a utilizarse para obtener imágenes médicas está marcada con ^{18}F , el cual tiene una vida media de 110 min. ¿Qué porcentaje de la actividad original de la muestra permanece después de 300 min?

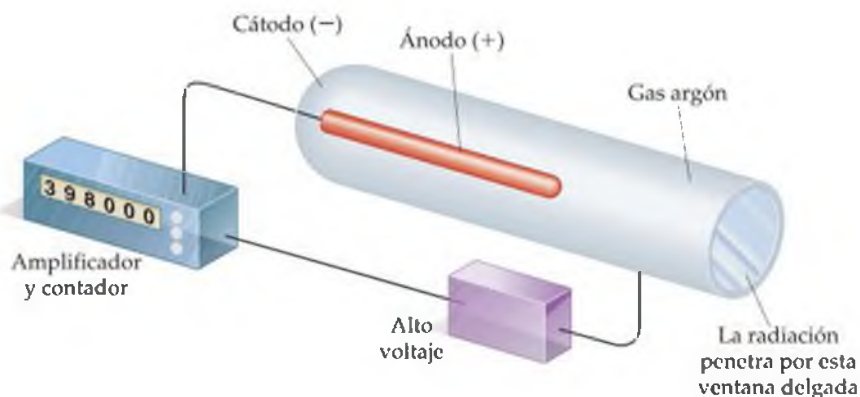
Respuesta: 15.1%.

21.5 DETECCIÓN DE RADIATIVIDAD

Se ha ideado una variedad de métodos para detectar las emisiones de sustancias radiactivas. Henri Becquerel descubrió la radiactividad debido a que la radiación ocasionaba que las placas fotográficas se velaran. Las placas y películas fotográficas se han utilizado durante mucho tiempo para detectar la radiactividad. La radiación afecta la película fotográfica de forma muy parecida a como lo hacen los rayos X.



▲ **Figura 21.10 Dosímetro de placa.** Las placas como la que porta este trabajador se utilizan para vigilar el grado al que una persona ha estado expuesta a radiación de alta energía. La dosis de radiación se determina por el grado en que se vela la película fotográfica del dosímetro. Vigilar la radiación de esta forma ayuda a prevenir la sobreexposición de las personas cuyos empleos requieren que utilicen materiales radiactivos o rayos X.



▲ **Figura 21.11 Dibujo esquemático de un contador Geiger.**

La película puede utilizarse cuidadosamente para dar una medida cuantitativa de la actividad. Entre más se expone a la radiación, más oscura es el área del negativo revelado. Las personas que trabajan con sustancias radiactivas portan placas de película fotográfica para registrar su grado de exposición a la radiación (Figura 21.10 ▲).

La radiactividad también puede detectarse y medirse mediante un dispositivo conocido como contador Geiger. El funcionamiento de un contador Geiger se basa en la ionización de la materia ocasionada por radiación. Los iones y electrones producidos por la radiación ionizante permiten la conducción de una corriente eléctrica. El diseño básico de un contador Geiger aparece en la figura 21.11 ▲. Éste consiste en un tubo metálico lleno de gas. El cilindro tiene una “ventana” fabricada con un material que puede ser penetrado por rayos alfa, beta o gamma. En el centro del tubo hay un alambre. El alambre está conectado a una terminal de una fuente de corriente directa y el cilindro metálico está conectado a la otra terminal. La corriente fluye entre el alambre y el cilindro metálico siempre que la radiación entrante produzca iones. La pulsación de corriente generada cuando la radiación entra al tubo es amplificada; cada pulsación se cuenta como una medida de la cantidad de radiación.

PIÉNSELO UN POCO

¿Los rayos alfa, beta y gamma pasarán a través de la ventana del tubo de detección de un contador Geiger con la misma eficiencia?

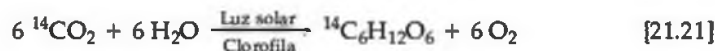
Ciertas sustancias que son excitadas electrónicamente por radiación también pueden utilizarse para detectar y medir la radiación. Por ejemplo, algunas sustancias excitadas por radiación emiten luz conforme los electrones regresan a sus estados de más baja energía. A estas sustancias se les conoce como *fósforos*. Sustancias diferentes responden a partículas distintas. Por ejemplo, el sulfuro de zinc responde a las partículas alfa. Un instrumento llamado **contador de centelleo** (Figura 21.12 ►) se utiliza para detectar y medir la radiación, de acuerdo con los diminutos destellos de luz producidos cuando la radiación incide a un fósforo idóneo. Los destellos se magnifican electrónicamente y se cuentan para medir la cantidad de radiación.



▲ **Figura 21.12 Contador de centelleo.** Estos contadores se utilizan para medir de manera cuantitativa el nivel de radiación.

Radiotrazadores

Debido a que los radioisótopos pueden detectarse con mucha facilidad, éstos se pueden utilizar para seguir un elemento a través de sus reacciones químicas. Por ejemplo, se ha estudiado la incorporación de átomos de carbono del CO_2 en la glucosa durante la fotosíntesis utilizando CO_2 que contiene carbono-14:



Se dice que el CO_2 se “marca” con el carbono-14. El uso del carbono-14 como marcador proporciona evidencia experimental directa de que el dióxido de carbono del ambiente se convierte químicamente en glucosa en las plantas. Experimentos de marcado análogos para el oxígeno, utilizando el oxígeno-18, muestran que el O_2 que se produce durante la fotosíntesis proviene del agua y no del dióxido de carbono. Cuando es posible aislar y purificar intermediarios y productos de las reacciones, se puede utilizar a los dispositivos de detección como los contadores de centelleo, para “seguir” al radioisótopo conforme se mueve del material inicial a través de los diversos compuestos intermedios hasta el producto final. Estos tipos de experimentos son útiles para identificar las etapas elementales de un mecanismo de reacción.  (Sección 14.6)

El uso de radioisótopos es posible debido a que todos los isótopos de un elemento tienen en esencia propiedades químicas idénticas. Cuando se mezcla una pequeña cantidad de un radioisótopo con los isótopos estables naturales del mismo elemento, todos los isótopos experimentan juntos las mismas reacciones. La trayectoria del elemento es revelada por la radiactividad del radioisótopo. Como el radioisótopo puede utilizarse para trazar la trayectoria del elemento, se le conoce como **radiotrazador**.

La química y la vida

APLICACIONES MÉDICAS DE LOS RADIOTRAZADORES

Los radiotrazadores se han utilizado mucho como herramientas de diagnóstico en medicina. La tabla 21.5  menciona algunos radiotrazadores y sus usos. Estos radioisótopos se incorporan en un compuesto que se administra al paciente, en general por vía intravenosa. El uso de estos isótopos para diagnóstico se basa en la capacidad del compuesto radiactivo de ubicarse y concentrarse en el órgano o tejido en investigación. Por ejemplo, el yodo-131 se ha utilizado para probar la actividad de la glándula tiroides. Esta glándula es el único usuario importante de yodo en el cuerpo. El paciente bebe una disolución de NaI que contiene yodo-131. Sólo se utiliza una pequeña cantidad para que el paciente no reciba una dosis nociva de radiactividad. Un contador Geiger que se coloca cerca de la tiroides, en la región del cuello, determina la capacidad de la tiroides para incorporar el yodo. Una tiroides normal absorbe en pocas horas cerca del 12% del yodo.

TABLA 21.5 ■ Algunos radionúclidos que se utilizan como radiotrazadores

Núclido	Vida media	Área del cuerpo en estudio
Yodo-131	8.04 días	Tiroides
Hierro-59	44.5 días	Glóbulos rojos
Fósforo-32	14.3 días	Ojos, hígado, tumores
Tecnecio-99	6.0 horas	Corazón, huesos, hígado y pulmones
Talio-201	73 horas	Corazón, arterias
Sodio-24	14.8 horas	Sistema circulatorio

Las aplicaciones médicas de los radiotrazadores se ilustran todavía más mediante la tomografía de emisión de positrones (TEP). La TEP se utiliza para el diagnóstico clínico de muchas enfermedades. En este método se inyectan al paciente los compuestos que contienen radionúclidos, los cuales se desintegran por la emisión de positrones. Estos compuestos se eligen de modo que permitan a los investigadores dar seguimiento al flujo sanguíneo, a la proporción metabólica de oxígeno y glucosa, y otras funciones biológicas. Algunos de los trabajos más interesantes involucran el estudio del cerebro, el cual depende de la glucosa para obtener la mayor parte de su energía. Los cambios en cómo metaboliza este azúcar o cómo lo utiliza el cerebro pueden indicar una enfermedad como el cáncer, epilepsia, Parkinson o esquizofrenia.

El compuesto a detectar en el paciente debe marcarse con un radionúclido que sea un emisor de positrones. Los núclidos más utilizados son el carbono-11 (vida media 20.4 min), flúor-18 (vida media 110 min), oxígeno-15 (vida media 2 min) y nitrógeno-13 (vida media 10 min). Por ejemplo, la glucosa puede marcarse con ^{11}C . Debido a que las vidas medias de los emisores de positrones son muy cortas, el químico debe incorporar rápidamente al radionúclido en el azúcar u otra molécula apropiada e inyectar el compuesto de inmediato. El paciente es colocado en un instrumento complejo que mide la emisión de positrones y construye una imagen por computadora del órgano en el que se localiza el compuesto emisor. La naturaleza de esta imagen proporciona indicios acerca de la presencia de una enfermedad o de otra anomalía, y ayuda a los investigadores médicos a comprender cómo una enfermedad específica afecta el funcionamiento del cerebro.

Ejercicio relacionado: 21.53.

21.6 CAMBIOS DE ENERGÍA EN LAS REACCIONES NUCLEARES

Las energías asociadas con las reacciones nucleares pueden analizarse con la ayuda de la famosa ecuación de Einstein, la cual relaciona la masa y la energía:

$$E = mc^2 \quad [21.22]$$

En esta ecuación, E significa energía, m masa y c la velocidad de la luz, 2.9979×10^8 m/s. Esta ecuación establece que la masa y la energía de un objeto son proporcionales. Si un sistema pierde masa, pierde energía (exotérmico); si gana masa, gana energía (endotérmico). Debido a que la constante de proporcionalidad de la ecuación, c^2 , es un número muy grande, incluso cambios pequeños en la masa son acompañados por grandes cambios de energía.

Los cambios de masa en las reacciones químicas son muy pequeños para poder detectarlos. Por ejemplo, el cambio de masa asociado con la combustión de 1 mol de CH_4 (un proceso exotérmico) es -9.9×10^{-9} g. Como el cambio de masa es demasiado pequeño, es posible tratar a las reacciones químicas como si la masa se conservara.

Los cambios de masa y los cambios de energía asociados en las reacciones nucleares son mucho mayores que aquellos de las reacciones químicas. Por ejemplo, el cambio de masa que acompaña a la desintegración radiactiva de un mol de uranio-238 es 50,000 veces mayor que el correspondiente a la combustión de 1 mol de CH_4 . Analicemos el cambio de energía en la reacción nuclear



Los núcleos de esta reacción tienen las siguientes masas: ${}_{92}^{238}\text{U}$, 238.0003 uma; ${}_{90}^{234}\text{Th}$, 233.9942 uma, y ${}_2^4\text{He}$, 4.0015 uma. El cambio de masa, Δm , es la masa total de los productos menos la masa total de los reactivos. Entonces, el cambio de masa para la desintegración de un mol de uranio-238 puede expresarse en gramos:

$$233.9942 \text{ g} + 4.0015 \text{ g} - 238.0003 \text{ g} = -0.0046 \text{ g}$$

El hecho de que el sistema haya perdido masa indica que el proceso es exotérmico. Todas las reacciones nucleares espontáneas son exotérmicas.

El cambio de energía por mol asociado con esta reacción se calcula utilizando la ecuación de Einstein:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta(mc^2) = c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (-0.0046 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= -4.1 \times 10^{11} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -4.1 \times 10^{11} \text{ J} \end{aligned}$$

Observe que el Δm se convierte a kilogramos, la unidad SI de la masa, para obtener ΔE en joules, la unidad SI de la energía. El signo negativo del cambio de energía indica que se libera energía en la reacción; en este caso, más de 400 mil millones de joules por mol de uranio!

■ EJERCICIO RESUELTO 21.9 Cálculo del cambio de masa en una reacción nuclear

¿Cuánta energía se pierde o se gana cuando un mol de cobalto-60 experimenta una desintegración beta: ${}_{27}^{60}\text{Co} \longrightarrow {}_{-1}^0\text{e} + {}_{28}^{60}\text{Ni}$? La masa del átomo de ${}_{27}^{60}\text{Co}$ es 59.933819 uma y la del átomo de ${}_{28}^{60}\text{Ni}$ es 59.930788 uma.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el cambio de energía de una reacción nuclear.

Estrategia: Primero debemos calcular el cambio de masa en el proceso. Contamos con las masas atómicas, pero necesitamos las masas de los núcleos en la reacción. Éstas las calculamos tomando en cuenta las masas de los electrones que contribuyen a las masas atómicas.

Resolución: Un átomo de $^{60}_{27}\text{Co}$ tiene 27 electrones. La masa de un electrón es 5.4858×10^{-4} uma. (Vea la lista de constantes fundamentales en la contraportada interior). Restamos la masa de los 27 electrones de la masa del átomo de $^{60}_{27}\text{Co}$ para encontrar la masa del núcleo $^{60}_{27}\text{Co}$:

$$59.933819 \text{ uma} - (27)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.919007 \text{ uma (o } 59.919007 \text{ g/mol)}$$

Asimismo, para el $^{60}_{28}\text{Ni}$, la masa del núcleo es

$$59.930788 \text{ uma} - (28)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.915428 \text{ uma (o } 59.915428 \text{ g/mol)}$$

El cambio de masa en la reacción nuclear es la masa total de los productos menos la masa del reactivo:

$$\begin{aligned}\Delta m &= \text{masa del electrón} + \text{masa del núcleo } ^{60}_{28}\text{Ni} - \text{masa del núcleo } ^{60}_{27}\text{Co} \\ &= 0.00054858 \text{ uma} + 59.915428 \text{ uma} - 59.919007 \text{ uma} \\ &= -0.003030 \text{ uma}\end{aligned}$$

Entonces, cuando se desintegra un mol de cobalto-60,

$$\Delta m = -0.003030 \text{ g}$$

Como la masa disminuye ($\Delta m < 0$), se libera energía ($\Delta E < 0$). La cantidad de energía liberada por mol de cobalto-60 se calcula por medio de la ecuación 21.22:

$$\begin{aligned}\Delta E &= c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (-0.003030 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= -2.723 \times 10^{11} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -2.723 \times 10^{11} \text{ J}\end{aligned}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La emisión de positrones del $^{11}_6\text{C}$, $^{11}_6\text{C} \longrightarrow ^{11}_5\text{B} + ^0_1\text{e}$, ocurre con la liberación de $2.87 \times 10^{11} \text{ J}$ por mol de $^{11}_6\text{C}$. ¿Cuál es el cambio de masa por mol de $^{11}_6\text{C}$ en esta reacción nuclear?

Respuesta: $-3.19 \times 10^{-3} \text{ g}$.

Energías de enlace nuclear

En la década de 1930, los científicos descubrieron que las masas de los núcleos siempre son menores que las masas de los nucleones individuales de los que están formados. Por ejemplo, el núcleo de helio-4 tiene una masa de 4.00150 uma. La masa de un protón es 1.00728 uma y la de un neutrón es 1.00866 uma. Como consecuencia, dos protones y dos neutrones tienen una masa total de 4.03188 uma:

$$\text{Masa de dos protones} = 2(1.00728 \text{ uma}) = 2.01456 \text{ uma}$$

$$\text{Masa de dos neutrones} = 2(1.00866 \text{ uma}) = 2.01732 \text{ uma}$$

$$\text{Masa total} = 4.03188 \text{ uma}$$

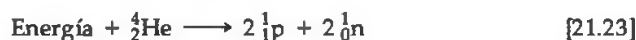
La masa de los nucleones individuales es 0.03038 uma mayor que la del núcleo de helio-4:

$$\text{Masa de dos protones y dos neutrones} = 4.03188 \text{ uma}$$

$$\text{Masa del núcleo } ^4_2\text{He} = 4.00150 \text{ uma}$$

$$\text{Diferencia de masa} = 0.03038 \text{ uma}$$

La diferencia de masa entre un núcleo y los nucleones que lo constituyen se conoce como **defecto de masa**. El origen del defecto de masa se explica fácilmente si consideramos que es necesario agregar energía a un núcleo para romperlo en protones y neutrones separados:



La adición de energía a un sistema debe acompañarse con un aumento proporcional de masa. El cambio de masa para la conversión del helio-4 en nucleones se-

TABLA 21.6 ■ Defectos de masa y energías de enlace para tres núcleos

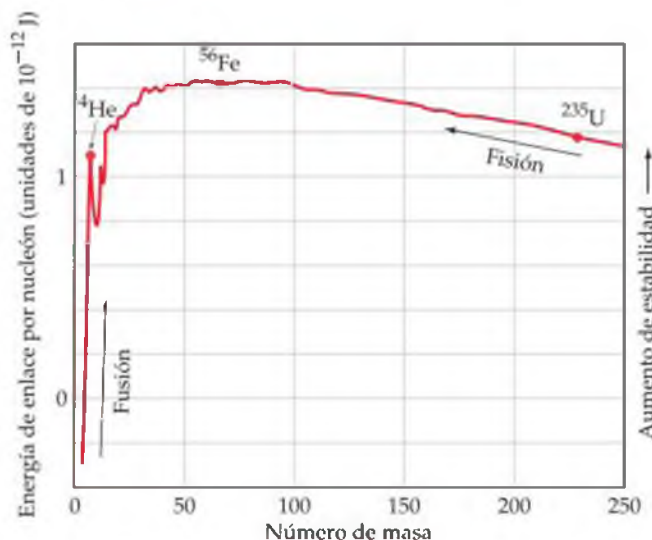
Núcleo	Masa del núcleo (uma)	Masa de nucleones individuales (uma)	Defecto de masa (uma)	Energía de enlace (J)	Energía de enlace por nucleón (J)
${}^4_2\text{He}$	4.00150	4.03188	0.03038	4.53×10^{-12}	1.13×10^{-12}
${}^{56}_{26}\text{Fe}$	55.92068	56.44914	0.52846	7.90×10^{-11}	1.41×10^{-12}
${}^{238}_{92}\text{U}$	238.00031	239.93451	1.93420	2.89×10^{-10}	1.21×10^{-12}

parados es $\Delta m = 0.03038$ uma, como se muestra en estos cálculos. La energía necesaria para este proceso es

$$\begin{aligned}\Delta E &= c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (0.03038 \text{ uma}) \left(\frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} \right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= 4.534 \times 10^{-12} \text{ J}\end{aligned}$$

La energía necesaria para separar un núcleo en sus nucleones individuales se conoce como **energía de enlace nuclear**. A mayor energía de enlace, más estable es el núcleo frente a la descomposición. Las energías de enlace nucleares del helio-4 y de otros dos núcleos (hierro-56 y uranio-238) se comparan en la tabla 21.6 ▲. Las energías de enlace por nucleón (es decir, la energía de enlace de cada núcleo dividida entre el número total de nucleones en ese núcleo) también se comparan en la tabla.

Las energías de enlace por nucleón pueden utilizarse para comparar las estabildades de diferentes combinaciones de nucleones (como 2 protones y 2 neutrones organizados como ${}^4_2\text{He}$ o $2 {}^2_1\text{H}$). La figura 21.13 ► muestra la energía de enlace promedio por nucleón graficada en función del número de masa. La energía de enlace por nucleón al principio aumenta en magnitud conforme aumenta el número de masa, llegando aproximadamente a 1.4×10^{-12} J en el caso de los núcleos cuyos números de masa se encuentran en las cercanías del hierro-56. Después disminuye lentamente a aproximadamente 1.2×10^{-12} J en el caso de los núcleos muy pesados. Esta tendencia indica que los núcleos de números de masa intermedios se encuentran más unidos (y por lo tanto son más estables) que aquellos con números de masa más pequeños o más grandes. Esta tendencia tiene dos consecuencias importantes: primero, los núcleos pesados ganan estabilidad y por lo tanto liberan energía si se fragmentan en dos núcleos de tamaño mediano. Este proceso, conocido como **fisión**, se utiliza para generar energía en las plantas de energía nuclear. Segundo, se liberan cantidades de energía incluso más grandes si se combinan o fusionan núcleos muy ligeros para obtener núcleos más pesados. Este proceso de **fusión** es el proceso esencial de la producción de energía en el Sol.



▲ **Figura 21.13 Energías de enlace nuclear.** La energía de enlace promedio por nucleón alcanza un máximo en un número de masa de 50 a 60 y después disminuye lentamente. Debido a estas tendencias, la fusión de los núcleos ligeros y la fisión de los núcleos pesados son procesos exotérmicos.

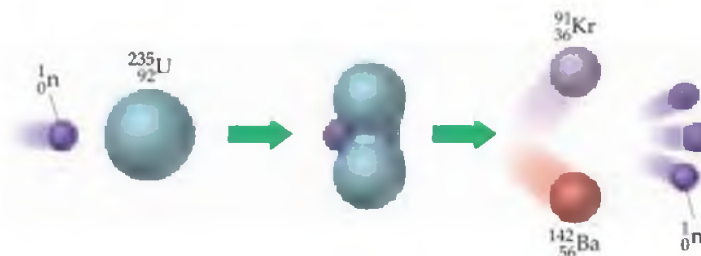
PIÉNSELO UN POCO

¿La fusión de dos núcleos estables que tienen números de masa en las cercanías de 100 podría ocasionar un proceso de liberación de energía?

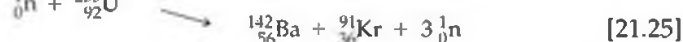
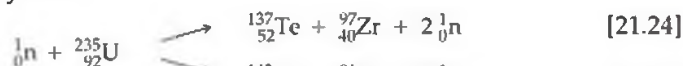
21.7 ENERGÍA NUCLEAR: FISIÓN

De acuerdo con nuestra explicación sobre los cambios de energía en las reacciones nucleares, tanto la división de los núcleos pesados (fisión) como la unión de los núcleos ligeros (fusión) son procesos exotérmicos. Las plantas comerciales de energía nuclear y las formas más comunes de armamento nuclear dependen del proceso de fisión nuclear para su funcionamiento. La primera fisión nuclear descubierta fue la

► **Figura 21.14 Diagrama de la fisión del uranio-235.** El diagrama muestra sólo uno de los muchos patrones de fisión. En el proceso mostrado, se produce 3.5×10^{-11} J de energía por núcleo de ^{235}U .



del uranio-235. Este núcleo, así como los del uranio-233 y plutonio-239, se fisiona cuando es bombardeado por un neutrón de lento movimiento.* La figura 21.14 ▲ ilustra el proceso de fisión inducida. Un núcleo pesado puede dividirse de muchas maneras. Dos formas en las que se divide el núcleo de uranio-235 se muestran en las ecuaciones 21.24 y 21.25:



Se han encontrado más de 200 isótopos de 35 elementos entre los productos de la fisión del uranio-235. La mayoría de ellos son radiactivos.

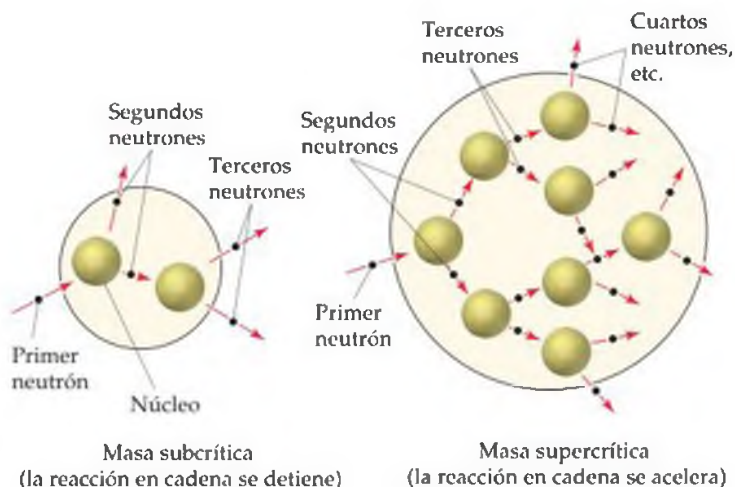
En promedio se producen 2.4 neutrones por cada fisión de un núcleo de uranio-235. Si una fisión produce dos neutrones, estos dos neutrones pueden ocasionar dos fisiones adicionales. Por consiguiente, los cuatro neutrones liberados pueden producir cuatro fisiones, y así sucesivamente, como muestra la figura 21.15 ◀. El número de fisiones y la energía liberada se intensifican con rapidez, y si el proceso no es controlado, el resultado es una explosión violenta. Las reacciones que se multiplican de esta forma se conocen como **reacciones en cadena**.

Para que ocurra una reacción de fisión en cadena, la muestra de un material fisionable debe tener una cierta masa mínima. De lo contrario, los neutrones escapan de la muestra antes de tener la oportunidad de impactar a otros núcleos y ocasionar fisiones adicionales.

La cadena se detiene si se pierden demasiados neutrones. La cantidad de material fisionable lo suficientemente grande para mantener la reacción en cadena con una velocidad constante de fisión se conoce como **masa crítica**. Cuando está presente una masa crítica de material, en promedio un neutrón de cada fisión es en consecuencia efectivo para producir otra fisión. La masa crítica del uranio-235 es de aproximadamente 1 kg. Si está presente más de una masa crítica de material fisionable, muy pocos neutrones escapan. La reacción en cadena entonces multiplica el número de fisiones, lo que puede ocasionar una explosión nuclear. Al exceso de una masa crítica se le conoce como **masa supercrítica**. La figura 21.16 ▼ ilustra el efecto de la masa sobre una reacción de fisión.

▲ **Figura 21.15 Reacción de fisión en cadena.** Suponiendo que cada fisión produce dos neutrones, el proceso origina una aceleración en la velocidad de fisión, con el número de fisiones duplicándose potencialmente en cada etapa.

► **Figura 21.16 Fisión subcrítica y supercrítica.** La reacción en cadena de una masa subcrítica se detiene pronto, debido a que se pierden neutrones de la masa sin ocasionar fisión. Conforme aumenta el tamaño de la masa, pocos neutrones consiguen escapar. En el caso de una masa supercrítica, la reacción en cadena puede acelerarse.

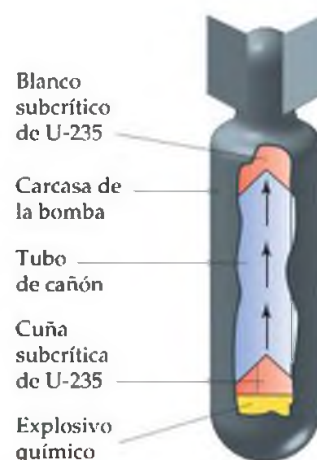


*Es posible inducir la fisión de otros núcleos pesados. Sin embargo, estos tres son los únicos de importancia práctica.

La figura 21.17 ► muestra un diagrama esquemático de la primera bomba atómica utilizada con fines bélicos, la bomba que se dejó caer en Hiroshima, Japón, el 6 de agosto de 1945. Para que se efectúe una reacción de fisión, dos masas subcríticas de uranio-235 se juntan violentamente mediante explosivos químicos. Las masas combinadas del uranio forman una masa supercrítica, lo que da origen a una rápida e incontrolada reacción en cadena y, al final, a una explosión nuclear. La energía liberada por la bomba que se dejó caer en Hiroshima fue equivalente a la de 20,000 toneladas de TNT (por lo que se le conoce como bomba de 20 kilotones). Desafortunadamente, el diseño elemental de una bomba atómica basada en la fisión es muy sencillo. Los materiales fisionables están muy accesibles para cualquier nación con un reactor nuclear. Esta sencillez ha dado como resultado la proliferación de armas atómicas.

Reactores nucleares

La fisión nuclear produce la energía generada por las plantas de energía nuclear. El "combustible" del reactor nuclear es una sustancia fisionable, como el uranio-235. En general el uranio es enriquecido con aproximadamente 3% de uranio-235 y después se utiliza para formar pastillas de UO_2 . Estas pastillas enriquecidas con uranio se colocan en tubos de circonio o de acero inoxidable. Las barras compuestas de materiales como el cadmio o el boro controlan el proceso de fisión mediante la absorción de neutrones. Estas *barras de control* regulan el flujo de neutrones de manera



▲ **Figura 21.17** Diseño de una bomba atómica. Se utiliza un explosivo convencional para juntar dos masas subcríticas y que formen una masa supercrítica.

Un panorama detallado

EL AMANECER DE LA ERA NUCLEAR

La fisión del uranio-235 se logró por primera vez a finales de la década de 1930, por Enrico Fermi y sus colegas en Roma, y poco tiempo después por Otto Hahn y sus colaboradores en Berlín. Ambos grupos intentaban producir elementos transuránicos. En 1938 Hahn identificó el bario entre sus productos de reacción. Esta observación lo desconcertó y se cuestionó la identificación, ya que la presencia del bario era muy inesperada. Envió una carta detallada en la que describía sus experimentos a Lise Meitner, una antigua colaboradora. Meitner se vio obligada a dejar Alemania debido al antisemitismo del Tercer Reich y se había establecido en Suecia. Ella supuso que el experimento de Hahn indicaba que estaba ocurriendo un nuevo proceso nuclear, en el que el uranio-235 se dividía. Llamó a este proceso *fisión nuclear*.

Meitner comunicó de este descubrimiento a su sobrino, Otto Frisch, un físico que trabajaba en el instituto de Niels Bohr en Copenhague. Él repitió el experimento, verificó las observaciones de Hahn y encontró que intervenían grandes energías. En enero de 1939, Meitner y Frisch publicaron un pequeño artículo que describía esta nueva reacción. En marzo de 1939, Leo Szilard y Walter Zinn de la Universidad de Columbia descubrieron que se producen más neutrones que los que se utilizan en cada fisión. Como hemos visto, este resultado permite que ocurra un proceso de reacción en cadena.

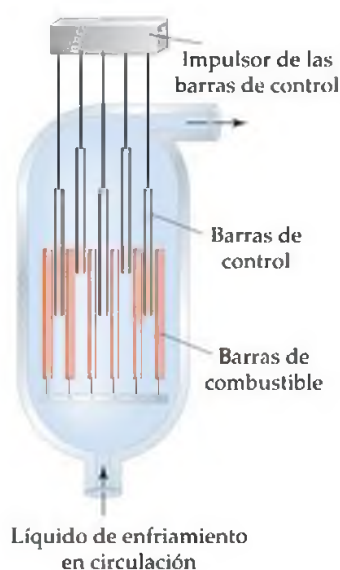
La noticia de estos descubrimientos y una advertencia de su uso potencial en dispositivos explosivos se difundió con rapidez entre la comunidad científica. Varios científicos finalmente persuadieron a Albert Einstein, el científico más famoso de la época, para que escribiera una carta al presidente Franklin D. Roosevelt explicándole las implicaciones de estos descubrimientos. La carta de Einstein, escrita en agosto de 1939, describía las posibles aplicaciones militares de la fisión nuclear y enfatizó el peligro que implicarían las armas basadas en la fisión si los nazis llegaban a desarrollarlas. Roosevelt juzgó como imperativo el que Estados Unidos investigara la posibilidad de disponer de dichas armas. A finales de 1941 se tomó la decisión de construir una bomba con

base en la reacción de fisión. Comenzó entonces un enorme proyecto de investigación, conocido como "Proyecto Manhattan".

El 2 de diciembre de 1942, se logró la primera reacción de fisión en cadena artificial autosuficiente en una cancha de squash abandonada de la Universidad de Chicago (Figura 21.18 ▼). Este logro dio lugar al desarrollo de la primera bomba atómica en el Laboratorio Nacional de Los Álamos, en Nuevo México, en julio de 1945. En agosto de 1945, Estados Unidos dejó caer bombas atómicas en dos ciudades japonesas, Hiroshima y Nagasaki. La era nuclear había llegado.



◀ **Figura 21.18** El primer reactor de fisión nuclear autosuficiente. Esta fotografía muestra parte del reactor nuclear original de la Universidad de Chicago.



▲ **Figura 21.19 Diagrama del núcleo de un reactor.** El diagrama muestra elementos combustibles, barras de control y líquido de enfriamiento. También está presente un moderador que se utiliza para disminuir la velocidad de los neutrones.

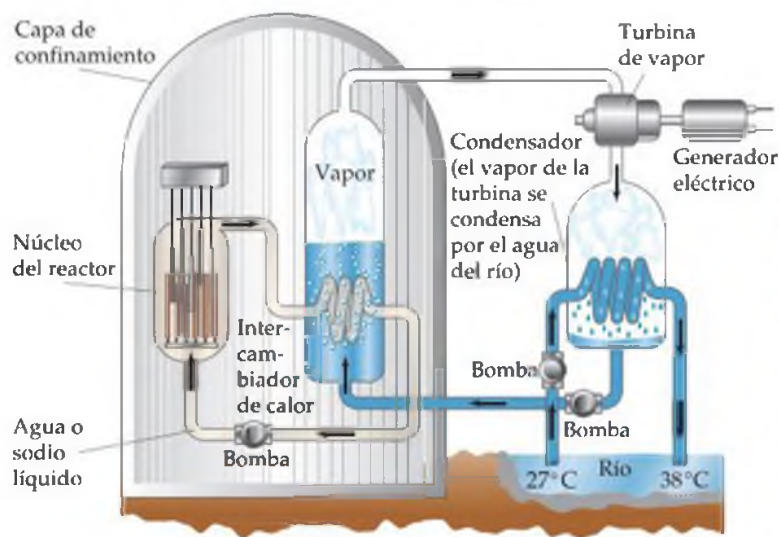
que la reacción nuclear en cadena sea autosuficiente, y a la vez evita que el núcleo del reactor se sobrecaliente.*

El reactor se pone en marcha mediante una fuente emisora de neutrones; se detiene cuando se insertan las barras de control más profundamente en el núcleo del reactor, en el sitio donde se realiza la fisión (Figura 21.19 ◀). El núcleo del reactor también contiene un *moderador*, el cual actúa para disminuir la velocidad de los neutrones para que puedan ser capturados con más facilidad por el combustible. El grafito se usa comúnmente como moderador. Un *líquido de enfriamiento* circula a través del núcleo del reactor para absorber el calor generado por la fisión nuclear. En algunos diseños de reactores el líquido de enfriamiento también funciona como moderador de neutrones.

El diseño de una planta de energía nuclear es básicamente el mismo que el de una planta de energía que quema combustible fósil (con excepción de que el quemador se reemplaza por un núcleo de reactor). En ambos casos se utiliza vapor para impulsar una turbina conectada a un generador eléctrico. El vapor debe condensarse; por lo tanto, generalmente se necesita agua adicional para el enfriamiento, la cual se obtiene de una fuente grande como un río o un lago. El diseño de la planta de energía nuclear que aparece en la figura 21.20 ▼ es el más popular en la actualidad. El refrigerante primario, el cual pasa a través del núcleo del reactor, se encuentra en un sistema cerrado que reduce la posibilidad de que los productos radiactivos escapen del núcleo. Además, el reactor está rodeado por una capa de concreto reforzado para proteger al personal y a los residentes cercanos de la radiación, y para proteger al reactor de fuerzas externas. Después de pasar a través del núcleo del reactor, el refrigerante primario se encuentra muy caliente. El contenido de calor del refrigerante se utiliza para generar vapor de alta presión en un intercambiador de calor. En Estados Unidos, los diseños más recientes de reactores nucleares utilizan enfriadores de gases en lugar de enfriadores líquidos, lo que representa menos tuberías y válvulas; pero el principio básico de operación es el mismo.

Se están desarrollando nuevos diseños para los reactores nucleares. Sudáfrica está construyendo una planta de energía nuclear cerca de Capetown, la cual se espera entre en funcionamiento en el 2010, que está basada en el diseño de reactores de "lecho empedrado" que en un principio se concibió en Estados Unidos justo después de la Segunda Guerra Mundial. En el diseño de lecho empedrado, pequeñas

▼ **Figura 21.20 Diseño básico de una planta de energía nuclear.** (a) Un fluido como agua o sodio líquido transporta el calor producido por el núcleo del reactor hacia un intercambiador de calor en el que se genera vapor. El líquido de intercambio de calor se mueve en un ciclo cerrado. El vapor se utiliza para impulsar un generador eléctrico. (b) Una planta de energía nuclear en Salem, New Jersey. Observe la capa de confinamiento de concreto en forma de domo.



(a)



(b)

*El núcleo del reactor no puede alcanzar niveles supercríticos y explotar con la violencia de una bomba atómica, debido a que la concentración de uranio-235 es demasiado baja. Sin embargo, si el núcleo se sobrecalienta, el daño podría ser suficiente para ocasionar la liberación de materiales radiactivos al ambiente.

partículas de uranio con poco porcentaje se recubren con cerámicos y grafito y se compactan en esferas que son del tamaño de una naranja. Estas esferas forman el “empedrado” y contienen sólo un bajo porcentaje de uranio. Cuando está listo para funcionar, se colocan aproximadamente medio millón de empedrados en el núcleo del reactor junto con las barras de control. El refrigerante es helio gaseoso. Cuando proceden las reacciones nucleares, los empedrados calientan al helio, y éste impulsa una turbina conectada a un generador. Una ventaja del reactor de lecho empedrado es que el helio no es propenso a explosiones de vapor, como el agua, y no absorbe neutrones con facilidad para generar productos radiactivos. Otra ventaja es que el reactor de lecho empedrado no necesita apagarse para agregarle más combustible; los ingenieros pueden sacar algunos empedrados del fondo y pesarlos para ver si aún tienen combustible útil, y adicionar empedrados útiles a la parte superior de la pila.

Los productos de fisión se acumulan durante el funcionamiento del reactor. Estos productos disminuyen la eficiencia del reactor capturando neutrones. Los reactores comerciales actuales deben detenerse periódicamente para reemplazar o reprocesar el combustible nuclear. Cuando se extraen las barras de combustible del reactor, inicialmente son muy radiactivas. En un principio se pensó en almacenarlas por varios meses en estanques en el lugar del reactor para permitir la desintegración de núcleos radiactivos de vida corta. Después serían transportados en contenedores protegidos hacia plantas de reprocesamiento en donde el combustible sería separado de los productos de fisión. Sin embargo, estas plantas han estado plagadas de problemas operacionales, y en Estados Unidos existe una gran oposición al transporte de desechos nucleares por las carreteras de la nación. Incluso si se superaran las dificultades de transporte, el alto nivel de radiactividad del combustible agotado hace que su reprocesamiento sea una operación peligrosa. Actualmente en Estados Unidos, las barras de combustibles agotadas tan sólo se mantienen almacenadas en el lugar del reactor. Sin embargo, en 2007 el gobierno federal propuso iniciativas que permitirían el reprocesamiento de combustible nuclear agotado, haciendo de lado una prohibición de 30 años. Rusia, el Reino Unido, Francia, China y Japón ya han desarrollado métodos y sitios de reprocesamiento.

El almacenamiento representa un problema importante debido a que los productos de fisión son extremadamente radiactivos. Se estima que se necesitan 20 vidas medias para que su radiactividad alcance los niveles aceptables para la exposición biológica. De acuerdo con la vida media de 28.8 años del estroncio-90, uno de los productos más peligrosos y de más larga duración, los desechos deben almacenarse durante 600 años. El plutonio-239 es uno de los subproductos presentes en las barras de combustible agotadas. Se forma cuando el uranio-238 absorbe un neutrón, seguido por dos emisiones beta sucesivas (recuerde que la mayor parte del uranio de las barras de combustible es uranio-238). Si se procesan las barras de combustible, se recupera bastante plutonio-239 ya que puede utilizarse como combustible nuclear. Sin embargo, si no se extrae el plutonio, el almacenamiento de las barras de combustible debe durar mucho tiempo, debido a que el plutonio-239 tiene una vida media de 24,000 años.

Se están llevando a cabo muchas investigaciones dirigidas al manejo de los desechos radiactivos. En la actualidad, las posibilidades más atractivas parecen ser la formación de vidrio, cerámicos o piedras sintéticas a partir de los desechos, como un medio de inmovilizarlos. Estos materiales sólidos entonces serían colocados en contenedores de alta resistencia a la corrosión y de gran durabilidad, y enterrados muy profundamente bajo tierra. El Departamento de Energía de Estados Unidos ha designado al Monte Yucca en Nevada como un sitio de depósito, y en ese lugar se ha desarrollado una construcción muy grande. Sin embargo, como la radiactividad dura mucho tiempo, debe garantizarse que los sólidos y sus contenedores no se agrietarán debido al calor generado por la desintegración nuclear, lo que permitiría que la radiactividad encontrara su camino hacia los mantos freáticos.

A pesar de todas estas dificultades, la energía nuclear está retornando poco a poco como una fuente de energía. En 2005 había 441 plantas de energía nuclear en el mundo, la mayoría de las cuales tienen al menos 20 años de antigüedad. Otras 26 plantas de energía nuclear están en construcción, la mayoría en Asia, y hay planes para construir muchas otras. La amenaza del calentamiento global ha impulsado a algunas organizaciones a proponer la energía nuclear como una fuente de energía importante para el planeta en el futuro. Sin embargo, este objetivo requeriría la construcción de al menos mil nuevas plantas de energía nuclear en los próximos 50 años.

21.8 ENERGÍA NUCLEAR: FUSIÓN

La energía se produce cuando los núcleos ligeros se fusionan para formar núcleos más pesados. Las reacciones de este tipo son responsables de la energía producida por el Sol. Estudios espectroscópicos indican que el Sol está compuesto por 73% de H, 26% de He y sólo 1% de los demás elementos, en masa. Entre los diversos procesos de fusión que se cree que ocurren se encuentran:



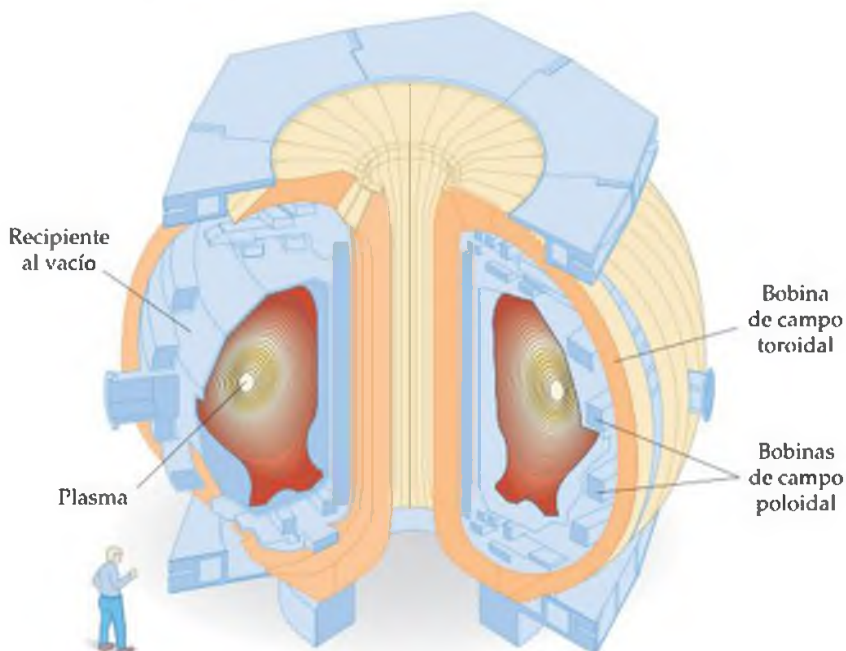
La fusión es una fuente de energía atractiva debido a la disponibilidad de isótopos ligeros y a que los productos de la fusión generalmente no son radiactivos. A pesar de este hecho, la fusión no se utiliza en la actualidad para generar energía. El problema es que se necesitan energías elevadas, que se alcanzan con temperaturas muy altas, para superar la repulsión entre los núcleos. Las reacciones de fusión por lo tanto se conocen como **reacciones termonucleares**. La temperatura más baja requerida para cualquier fusión es la que se necesita para fusionar deuterio (${}^2_1\text{H}$) y tritio (${}^3_1\text{H}$), como muestra la ecuación 21.30. Esta reacción requiere una temperatura aproximada de 40,000,000 K:



Tales temperaturas elevadas se han alcanzado por medio del uso de una bomba atómica para iniciar el proceso de fusión. Esto se hace en la bomba termonuclear o de hidrógeno. Sin embargo, este método es inaceptable para la generación de energía controlada.

Antes de que la fusión se convierta en una fuente de energía práctica, se deben superar muchos problemas. Además de las temperaturas elevadas que se necesitan para iniciar la reacción, existe el problema de su confinamiento. Ningún material estructural conocido es capaz de soportar las enormes temperaturas necesarias para la fusión. La investigación se ha centrado en el uso de un reactor llamado *tokamak*, el cual utiliza campos magnéticos fuertes para contener y calentar la reacción (Figura 21.21 ♥). En un tokamak se han alcanzado temperaturas cercanas a los 100,000,000 K. Se estima que en el interior del Sol, en donde se fusionan los núcleos de hidrógeno para formar núcleos de helio, la temperatura es de 13,600,000 K. Esta temperatura es lo suficientemente “baja” para que la reacción sea lenta; de otra forma, el Sol habría consumido su hidrógeno desde hace mucho tiempo.

► **Figura 21.21** Reactor experimental de fusión tokamak. Un tokamak es esencialmente un “envase” magnético para confinar y calentar los núcleos en un esfuerzo para ocasionar que se fusionen.



21.9 RADIACIÓN EN EL AMBIENTE Y EN LOS SISTEMAS VIVOS

Constantemente somos bombardeados por la radiación de fuentes naturales y artificiales. Estamos expuestos a la radiación infrarroja, ultravioleta y visible del Sol, además de las ondas de radio de las estaciones de radio y televisión, las microondas de los hornos de microondas y los rayos X de diversos procedimientos médicos. También estamos expuestos a la radiactividad del suelo y otros materiales naturales (Tabla 21.7 ▼). Es necesario comprender las distintas energías de estos tipos de radiación para conocer sus diferentes efectos sobre la materia.

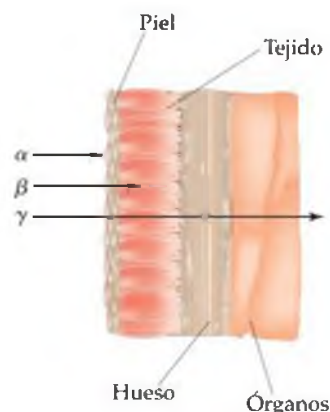
Cuando la materia absorbe radiación, la energía de la radiación puede ocasionar la excitación o ionización de la materia. La excitación se presenta cuando la radiación absorbida excita a los electrones hacia estados de energía más elevados o aumenta el movimiento de las moléculas, ocasionando que se desplacen, vibren o roten. La ionización ocurre cuando la radiación elimina un electrón de un átomo o molécula. En general, la radiación que ocasiona la ionización, conocida como **radiación ionizante**, es más dañina para los sistemas biológicos que la radiación que no ocasiona ionización. Esta última, conocida como **radiación no ionizante**, en general es de menor energía, como la radiación electromagnética de radiofrecuencias, ∞ (Sección 6.2) o de neutrones de lento movimiento. La mayoría de los tejidos vivos contiene al menos un 70% de agua en masa. Cuando se irradia un tejido vivo, las moléculas de agua absorben la mayoría de la energía de la radiación. Entonces, es común definir la radiación ionizante como radiación que puede ionizar el agua, un proceso que requiere una energía mínima de 1216 kJ/mol. Los rayos alfa, beta y gamma (así como los rayos X y la radiación ultravioleta de mayor energía) poseen energías que exceden esta cantidad y, por lo tanto, son formas de radiación ionizante.

Cuando la radiación ionizante pasa a través del tejido vivo, los electrones son eliminados de las moléculas de agua y forman iones H_2O^+ altamente reactivos. Un ion H_2O^+ puede reaccionar con otra molécula de agua para formar un ion H_3O^+ y una molécula OH neutra.



La molécula inestable y altamente reactiva OH es un **radical libre**, una sustancia con uno o más electrones no apareados, como se aprecia en la estructura de Lewis $\cdot\ddot{\text{O}}-\text{H}$. La molécula OH también se conoce como radical hidroxilo. La presencia del electrón no apareado con frecuencia se resalta escribiendo las especies con un solo punto, $\cdot\text{OH}$. En células y tejidos tales partículas pueden atacar una multitud de biomoléculas del entorno para producir nuevos radicales libres, los cuales, a su vez, atacan a otros compuestos. Por lo tanto, la formación de un solo radical libre puede iniciar un gran número de reacciones químicas que al final pueden trastornar el funcionamiento normal de las células.

El daño producido por la radiación depende de la actividad y energía de la radiación, del tiempo de exposición y de si la fuente está fuera o dentro del cuerpo. Los rayos gamma son particularmente nocivos fuera del cuerpo, ya que penetran el tejido humano de manera muy efectiva, como lo hacen los rayos X. Como consecuencia, su daño no se limita a la piel. En contraste, la mayoría de los rayos alfa se detienen en la piel y los rayos beta son capaces de penetrar sólo aproximadamente 1 cm más allá de la superficie de la piel (Figura 21.22 ►). Por lo tanto, ninguno de ellos es tan peligroso como los rayos gamma, a menos que la fuente de radiación



▲ **Figura 21.22** Capacidades relativas de penetración de la radiación alfa, beta y gamma.

TABLA 21.7 ■ Abundancias promedio y actividades de radionúclidos naturales*

	Potasio-40	Rubidio-87	Torio-232	Uranio-238
Abundancia elemental en el suelo (ppm)	28000	112	10.7	2.8
Actividad en el suelo (Bq/kg)	870	102	43	35
Concentración elemental en el océano (mg/L)	339	0.12	1×10^{-7}	0.0032
Actividad en el océano (Bq/L)	12	0.11	4×10^{-7}	0.040
Abundancia elemental en sedimentos oceánicos (ppm)	17000	—	5.0	1.0
Actividad en sedimentos oceánicos (Bq/kg)	500	—	20	12
Actividad en el cuerpo humano (Bq)	4000	600	0.08	0.4**

*Información obtenida de "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Informe 93, 1987, National Council on Radiation Protection.

**Incluido el plomo-210 y el polonio-210, núcleos hijas del uranio-238.

de alguna manera entre al cuerpo. Dentro del cuerpo, los rayos alfa son particularmente peligrosos, ya que transfieren su energía eficientemente hacia el tejido circundante, lo que genera daños considerables.

En general, los tejidos que presentan mayores daños por radiación son aquellos que se reproducen con rapidez, como la médula ósea, los tejidos formadores de la sangre y los nódulos linfáticos. El efecto principal de una exposición prolongada a dosis bajas de radiación es el que ocasiona el cáncer. El cáncer es ocasionado por el daño al mecanismo regulador del crecimiento de las células, lo que induce a las células a reproducirse de forma incontrolada. La leucemia, la cual se caracteriza por un excesivo crecimiento de glóbulos blancos, es quizá el tipo principal de cáncer ocasionado por radiación.

En vista de los efectos biológicos de la radiación, es importante determinar si algunos niveles de exposición no ofrecen ningún riesgo. Desafortunadamente, nos hemos visto limitados en nuestros intentos por establecer normas realistas, debido a que no comprendemos en su totalidad los efectos de la exposición prolongada a la radiación. Los científicos que se ocupan de establecer las normas de sanidad han utilizado la hipótesis de que los efectos de la radiación son proporcionales a la exposición, incluso en dosis bajas. Se supone que cualquier cantidad de radiación puede ocasionar ciertos riesgos finitos de daño y los efectos de los índices de dosis altas se extrapolan con los de las dosis bajas. Sin embargo, otros científicos creen que existe un umbral por debajo del cual no existen riesgos de radiación. Hasta que la evidencia científica nos permita definir la cuestión con cierta confianza, es más seguro asumir que incluso los niveles bajos de radiación representan ciertos riesgos.

TABLA 21.8 ■ Efectos de las exposiciones de corta duración a la radiación

Dosis (rem)	Efecto
0–25	No hay efectos clínicos detectables
25–50	Ligera disminución temporal en el conteo de glóbulos blancos
100–200	Nauseas; marcada disminución de glóbulos blancos
500	Muerte de la mitad de la población expuesta dentro de los 30 días siguientes a la exposición

Dosis de radiación

Hay dos unidades que se utilizan comúnmente para medir la cantidad de exposición a la radiación, el *gray* y el *rad*. El *gray* (Gy), el cual es la unidad SI de la dosis absorbida, corresponde a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de tejido. El *rad* (dosis de radiación absorbida) corresponde a la absorción de 1×10^{-2} J de energía por kilogramo de tejido. Así, $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$. El *rad* es la unidad que se utiliza con mayor frecuencia en medicina.

No todas las formas de radiación dañan los materiales biológicos con la misma eficiencia. Por ejemplo, un *rad* de radiación alfa puede producir más daño que un *rad* de radiación beta. Para corregir estas diferencias, la dosis de radiación se multi-

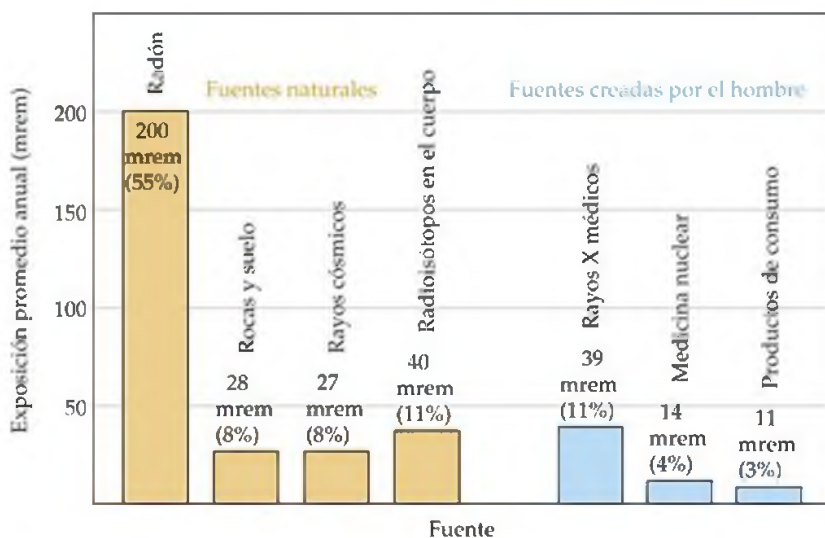
plica por un factor que mide el daño biológico relativo ocasionado por la radiación. Este factor multiplicador se conoce como la *efectividad biológica relativa* de la radiación (abreviada como RBE, por sus siglas en inglés). La RBE es aproximadamente 1 para la radiación gamma y beta, y 10 para la radiación alfa. El valor exacto de la RBE varía con la velocidad de la dosis, la dosis total y el tipo de tejido afectado. El producto de la dosis de radiación en rads y la RBE de la radiación da la dosis efectiva en unidades de *rem* (roentgen equivalente en el hombre):

$$\text{Número de rem} = (\text{número de rad})(\text{RBE}) \quad [21.32]$$

La unidad SI para la dosis efectiva es el sievert (Sv), obtenida por la multiplicación de RBE por la unidad SI de la dosis de radiación, el gray; por lo tanto, $1 \text{ Sv} = 100 \text{ rem}$. El *rem* es

la unidad de daño por radiación que por lo general se utiliza en medicina.

Los efectos de las exposiciones de corta duración a la radiación aparecen en la tabla 21.8. Una exposición de 600 rem es fatal para la mayoría de los seres humanos. Para poner este número en perspectiva, una radiografía dental común representa una exposición de aproximadamente 0.5 mrem. La exposición promedio de una persona en 1 año debida a todas las fuentes naturales de radiación ionizante (llamada *radiación de fondo*) es de aproximadamente 360 mrem (Figura 21.23).



▲ **Figura 21.23** Fuentes de la exposición promedio anual de la población de Estados Unidos a radiación de alta energía. El promedio total anual de exposición es de 360 mrem. Información del "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Informe 93, 1987, National Council on Radiation Protection.

Los radioisótopos presentes en la naturaleza tienen un gran valor para los químicos ambientalistas, geólogos, oceanógrafos y ecologistas. Ya hemos visto cómo las cantidades relativas de carbono-14 en materiales orgánicos dan lugar a estimaciones sobre su antigüedad de hasta decenas de miles de años. Diferentes radioisótopos en otros sistemas (capas de sedimentos oceánicos, burbujas de gas atrapadas en el hielo profundo del ártico) pueden utilizarse de forma similar para rastrear los cambios en el ambiente en escalas de tiempo más cortas o más largas, de acuerdo con la vida media del radionúclido.

Por ejemplo, el fósforo-32 y el fósforo-33 son radioisótopos formados en la atmósfera a partir de un bombardeo de rayos cósmicos del gas argón. Estos isótopos del fósforo tienen vidas medias de 14 y 25 días, respectivamente. Éstos entran al océano en forma de lluvia. Los oceanógrafos químicos pueden aprender cómo se distribuye el fósforo en el ambiente marino (como fosfatos inorgánicos disueltos, a medida que lo toman las criaturas marinas, y así sucesivamente) y qué tan rápido se distribuye en el transcurso de dos meses midiendo las cantidades relativas de estos dos isótopos.

El radón-222 es un gas presente en la naturaleza que es producto de la desintegración del uranio-238, y por lo tanto es mucho más abundante en la tierra que en el mar (Tabla 21.7). La figura 21.24 muestra un mapa de la Bahía Biscayne en Florida y las concentraciones relativas de radón-222 en unidades de desintegraciones por minuto por litro, medidas a lo largo de la costa. El "sitio crítico" que aparece en rojo es evidencia de un río subterráneo que descarga agua potable al océano. Resultados como éste ayudan a los científicos a explicar cada vez más características del

mundo natural para predecir las velocidades de cambio en la salinidad, temperatura, nutrientes y muchos otros parámetros interrelacionados a lo largo de nuestro planeta.



▲ **Figura 21.24** Mapa de las concentraciones de radón-222 medidas en la Bahía Biscayne, Florida. Las concentraciones se miden en unidades de desintegraciones por minuto por litro. Los niveles más altos de actividad están asociados con agua que recientemente ha brotado de formaciones geológicas.

Radón

El gas noble radiactivo radón se ha divulgado mucho en los últimos años como un riesgo potencial para la salud. El radón-222 es un producto de la serie de desintegración nuclear del uranio-238 (Figura 21.5) y se genera de manera continua conforme se desintegra el uranio de las rocas y el suelo. Como indica la figura 21.23, se estima que la exposición al radón constituye más de la mitad de los 360 mrem de exposición promedio anual a la radiación ionizante.

La función intermedia entre las propiedades químicas y nucleares del radón lo hacen peligroso para la salud. Debido a que el radón es un gas noble, es muy poco reactivo y por lo tanto escapa con facilidad del suelo sin reaccionar químicamente en su curso. Se inhala y exhala fácilmente sin efectos químicos directos. Sin embargo, la vida media del ^{222}Rn es de sólo 3.82 días. Se desintegra en un radioisótopo de polonio, mediante la pérdida de una partícula alfa:



Debido a que el radón tiene una vida media muy corta y las partículas alfa tiene una RBE elevada, el radón inhalado se considera una causa probable de cáncer de pulmón. Sin embargo, peor aún, resulta el producto de desintegración, polonio-218, el cual es un elemento químicamente activo emisor alfa que tiene una vida media todavía más corta (3.11 min) que el radón-222:



Los átomos de polonio-218 pueden quedar atrapados en los pulmones, en donde irradian con radiación alfa dañina al tejido delicado. Se estima que el daño resultante contribuye con el 10% de las muertes por cáncer de pulmón en Estados Unidos.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) ha recomendado que los niveles de radón-222 no excedan los 4 pCi por litro en el aire de los hogares. Aquellos ubicados en áreas donde el contenido natural de uranio en el suelo es elevado con frecuencia tienen niveles mayores que éste. Debido a que esto se hizo público, los equipos para pruebas de radón se consiguen con facilidad en muchos lugares de Estados Unidos (Figura 21.25 ►).



▲ **Figura 21.25** Equipo para pruebas caseras de radón. Los equipos como éste están disponibles para medir los niveles de radón en los hogares.

La radiación de alta energía representa un peligro para la salud, debido al daño que ocasiona en las células. Las células sanas son destruidas o dañadas por la radiación, lo que origina desórdenes fisiológicos. Sin embargo, la radiación también puede destruir las células enfermas, incluyendo las cancerosas. Todos los tipos de cáncer se caracterizan por el crecimiento sin control de las células anormales. Este crecimiento puede producir masas de tejido anormal, conocidas como *tumores malignos*. Los tumores malignos pueden ser ocasionados por la exposición de células sanas a radiación de alta energía. Sin embargo, paradójicamente los tumores malignos pueden destruirse exponiéndolos a la misma radiación que los originó, ya que las células que se reproducen rápidamente son muy susceptibles a los daños por radiación. Entonces, las células cancerosas son más susceptibles a la destrucción por radiación que las células sanas, lo que permite que la radiación se utilice de manera efectiva en el tratamiento contra el cáncer. Ya en 1904 los médicos intentaban utilizar la radiación emitida por sustancias radiactivas para tratar tumores mediante la destrucción de la masa de tejido enfermo. Al tratamiento de enfermedades mediante radiación de alta energía se le conoce como *radioterapia*.

En la actualidad se utilizan muchos radionúclidos diferentes para la radioterapia. Algunos de los utilizados con más frecuencia aparecen en la tabla 21.9 ►, junto con sus vidas medias. La mayoría de ellas son muy cortas, lo que significa que estos radioisótopos emiten una gran cantidad de radiación en un periodo corto de tiempo.

La fuente de radiación que se utiliza en la radioterapia puede estar dentro o fuera del cuerpo. En casi todos los casos la radioterapia se diseña para utilizar la radiación gamma de alta energía emitida por radioisótopos. Las radiaciones alfa y beta, las cuales no son tan penetrantes como la radiación gamma, pueden bloquearse si se les compacta en forma adecuada. Por ejemplo, el ^{192}Ir se administra con frecuencia en forma de “semillas” que consisten en

una masa de un isótopo radiactivo recubierta con una capa de 0.1 mm de metal platino. La capa de platino detiene los rayos alfa y beta, pero los rayos gamma penetran con facilidad. Las semillas radiactivas pueden implantarse quirúrgicamente en un tumor. En otros casos la fisiología humana permite la ingesta del radioisótopo. Por ejemplo, la mayor parte del yodo en el cuerpo humano termina en la glándula tiroides, por lo que el cáncer de tiroides puede tratarse con grandes dosis de ^{131}I . La radioterapia en órganos profundos, donde un implante quirúrgico no es práctico, con frecuencia utiliza un “cañón” de ^{60}Co situado fuera del cuerpo para dirigir un haz de rayos gamma en el tumor. También se utilizan aceleradores de partículas como una fuente externa de radiación de alta energía en la radioterapia.

Como la radiación gamma es demasiado penetrante, es casi imposible evitar que las células sanas se dañen durante la radioterapia. Muchos pacientes con cáncer que son sometidos a tratamientos de radiación experimentan efectos colaterales desagradables y peligrosos como fatiga, náusea, pérdida del cabello, debilitamiento del sistema inmunológico y, en ocasiones, incluso la muerte; pero si otros tratamientos como la *quimioterapia* (tratamiento que utiliza fármacos para combatir el cáncer) fallan, la radioterapia es una buena opción.

TABLA 21.9 ■ Algunos radioisótopos utilizados en la radioterapia

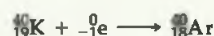
Isótopo	Vida media	Isótopo	Vida media
^{32}P	14.3 días	^{137}Cs	30 años
^{60}Co	5.27 años	^{192}Ir	74.2 días
^{90}Sr	28.8 años	^{198}Au	2.7 días
^{125}I	60.25 días	^{222}Rn	3.82 días
^{131}I	8.04 días	^{226}Ra	1600 años

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

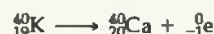
El ion potasio está presente en los alimentos y es un nutriente esencial en el cuerpo humano. Uno de los isótopos del potasio presente en la naturaleza, el potasio-40, es radiactivo. El potasio-40 tiene una abundancia natural de 0.0117% y una vida media de $t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ años. Experimenta una desintegración radiactiva de tres formas: 98.2% por captura de electrones, 1.35% por emisión beta y 0.49% por emisión de positrones. (a) ¿Por qué se espera que el ^{40}K sea radiactivo? (b) Escriba las ecuaciones nucleares de las tres formas en que se desintegra el ^{40}K . (c) ¿Cuántos iones de $^{40}\text{K}^+$ están presentes en 1.00 g de KCl? (d) ¿Cuánto tiempo tarda el 1.00% de ^{40}K en una muestra en experimentar una desintegración radiactiva?

SOLUCIÓN

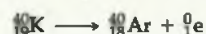
(a) El núcleo de ^{40}K contiene 19 protones y 21 neutrones. Existen muy pocos núcleos estables con números impares tanto en protones como en neutrones. (Sección 21.2)
(b) La captura de electrones es la captura de un electrón de las capas internas (${}_{-1}^0\text{e}$) por parte del núcleo.



La emisión beta es la pérdida de una partícula beta (${}_{-1}^0\text{e}$) por parte del núcleo:



La emisión de positrones es la pérdida de ${}_{+1}^0\text{e}$ por parte del núcleo:



(c) El número total de iones K^+ en la muestra es

$$(1.00 \text{ g KCl}) \left(\frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } K^+}{1 \text{ mol KCl}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} K^+}{1 \text{ mol } K^+} \right) = 8.08 \times 10^{21} K^+ \text{ iones}$$

De éstos, el 0.0117% son iones $^{40}K^+$:

$$(8.08 \times 10^{21} K^+ \text{ iones}) \left(\frac{0.0117 \text{ } ^{40}K^+ \text{ iones}}{100 K^+ \text{ iones}} \right) = 9.45 \times 10^{17} \text{ } ^{40}K^+ \text{ iones}$$

(d) La constante de desintegración (la constante de velocidad) para la desintegración radiactiva se puede calcular a partir de la vida media, mediante la ecuación 21.20:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1.28 \times 10^9 \text{ años}} = (5.41 \times 10^{-10})/\text{años}$$

Entonces, la ecuación de velocidad, ecuación 21.19, permite calcular el tiempo necesario:

$$\begin{aligned} \ln \frac{N_t}{N_0} &= -kt \\ \ln \frac{99}{100} &= -((5.41 \times 10^{-10})/\text{años})t \\ -0.01005 &= -((5.41 \times 10^{-10})/\text{años})t \\ t &= \frac{-0.01005}{(-5.41 \times 10^{-10})/\text{años}} = 1.86 \times 10^7 \text{ años} \end{aligned}$$

Es decir, se necesitan 18.6 millones de años para la desintegración de tan sólo el 1.00% de una muestra de ^{40}K .

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 21.1 El núcleo contiene protones y neutrones, y ambos se conocen como **nucleones**. Los núcleos que son **radiactivos** emiten radiación en forma espontánea. Estos núcleos radiactivos se conocen como **radionúclidos** y los átomos que los contienen son llamados **radioisótopos**. Cuando un radionúclido se descompone, se dice que experimenta una desintegración radiactiva. En las ecuaciones nucleares, los núcleos de los reactivos y de los productos se representan asignándoles números de masa y números atómicos, así como su símbolo atómico. Los totales de los números de masa en ambos lados de la ecuación son iguales; los totales de los números atómicos en ambos lados de la ecuación también son iguales. Existen cinco tipos comunes de desintegración radiactiva: emisión de **partículas alfa** (α), (^4_2He), emisión de **partículas beta** (β), ($^0_{-1}\text{e}$), emisión de **positrones** (^0_1e), **captura de electrones** y emisión de **radiación gamma** (γ), (γ).

Sección 21.2 La relación de neutrones a protones es un factor importante para determinar la estabilidad nuclear. Al comparar una relación de neutrones a protones de un núclido con aquellos en la banda de estabilidad, es posible predecir el modo de desintegración radiactiva. En general, los núcleos ricos en neutrones tienden a emitir partículas beta; los núcleos ricos en protones tienden a emitir positrones o

experimentar captura de electrones; y los núcleos pesados tienden a emitir partículas alfa. La presencia de **números mágicos** de nucleones e incluso el número de protones y de neutrones también ayudan a determinar la estabilidad de un núcleo. Un núclido puede experimentar una serie de etapas de desintegración antes de que se forme un núclido estable. Esta serie de etapas son llamadas **series radiactivas**, o **series de desintegración nuclear**.

Sección 21.3 Las **transmutaciones nucleares**, es decir, conversiones inducidas de un núcleo en otro, pueden realizarse mediante el bombardeo de los núcleos con partículas con carga o neutrones. Los **aceleradores de partículas** aumentan las energías cinéticas de las partículas con carga positiva, lo que permite a estas partículas vencer la repulsión del núcleo. Las transmutaciones nucleares se utilizan para producir **elementos transuránicos**, aquellos elementos con números atómicos mayores que el uranio.

Secciones 21.4 y 21.5 La unidad SI para la actividad de una fuente radiactiva es el **becquerel (Bq)**, definida como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad relacionada, el **curie (Ci)**, corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo. La desintegración nuclear es un proceso de primer orden. Por lo tanto, la velocidad de desintegración

(actividad) es proporcional al número de núcleos radiactivos, y los radionúclidos tienen **vidas medias** constantes. Por tal motivo, algunos pueden utilizarse para estimar la antigüedad de los objetos; por ejemplo, el ^{14}C se utiliza para estimar la antigüedad de objetos orgánicos. Los contadores Geiger y los contadores de centelleo cuentan las emisiones de muestras radiactivas. La facilidad de detección de los radionúclidos también permite utilizarlos como **radiotrazadores**, para dar seguimiento a los elementos a través de sus reacciones.

Sección 21.6 La energía que producen las reacciones nucleares es acompañada por pérdidas cuantificables de masa de acuerdo con la relación de Einstein, $\Delta E = c^2 \Delta m$. A la diferencia de masa entre los núcleos y los nucleones de los cuales están compuestos se le conoce como **defecto de masa**. El defecto de masa de un núclido hace posible calcular su **energía de enlace nuclear**, la energía necesaria para separar el núcleo en nucleones individuales. Se produce energía cuando los núcleos pesados se dividen (**fisión**) y cuando los núcleos ligeros se fusionan (**fusión**).

Secciones 21.7 y 21.8 El uranio-235, uranio-233 y plutonio-239 experimentan fisión cuando capturan un neutrón. La reacción nuclear resultante es una **reacción en cadena**, una reacción en la cual los neutrones producidos en una fisión provocan más reacciones de fisión. Se dice que una reacción que mantiene una velocidad constante es crítica y la masa necesaria para mantener esta velocidad constante se llama **masa crítica**. Una masa mayor de la masa crítica es una **masa supercrítica**. En los reactores nucleares la velocidad de fisión es controlada para generar una energía constante. El núcleo del reactor consta de combustible fisionable,

barras de control, un moderador y un fluido de enfriamiento. La planta de energía nuclear se asemeja a una planta convencional de energía excepto que el núcleo del reactor reemplaza al quemador de combustible. Existe una preocupación respecto a la eliminación de los desechos nucleares altamente radiactivos que se generan en las plantas de energía nucleares.

La fusión nuclear requiere altas temperaturas debido a que los núcleos deben tener grandes energías cinéticas para vencer sus repulsiones mutuas. Por lo tanto las reacciones de fusión se llaman **reacciones termonucleares**. Todavía no es posible generar un proceso de fusión controlado.

Sección 21.9 La **radiación ionizante** tiene la energía suficiente para eliminar un electrón de una molécula de agua; la radiación con menos energía se llama **radiación no ionizante**. La radiación ionizante genera **radicales libres**, sustancias reactivas con uno o más electrones no apareados. Los efectos de la exposición prolongada a niveles bajos de radiación no han sido del todo comprendidos, pero por lo general se asume que el grado de los daños biológicos varía en proporción directa con el nivel de exposición.

La cantidad de energía que se deposita en el tejido biológico por radiación se conoce como dosis de radiación y se mide en unidades de gray o rad. Un **gray** (Gy) corresponde a una dosis de 1 J/kg de tejido. El **rad** es la unidad más pequeña; 100 rads = 1 Gy. La dosis efectiva, la cual mide el daño biológico creado por la energía depositada, se mide en unidades de rems o sieverts (Sv). El **rem** se obtiene mediante la multiplicación del número de rads por la efectividad biológica relativa (RBE, por sus siglas en inglés); 100 rem = 1 Sv.

HABILIDADES CLAVE

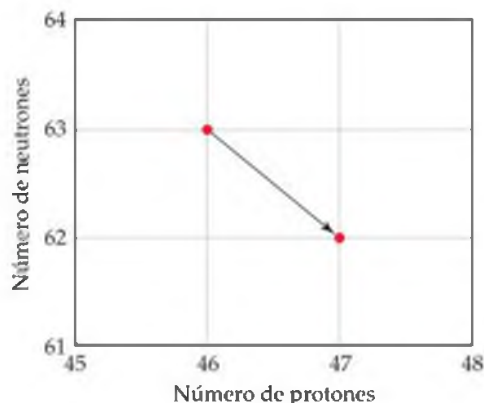
- Escribir ecuaciones nucleares balanceadas.
- Conocer la diferencia entre fisión y fusión.
- Predecir la estabilidad nuclear en términos de la relación de neutrones a protones.
- Calcular la antigüedad de los objetos o las cantidades de un material a partir de los datos relacionados con la abundancia de los nucleones mediante la vida media del material radiactivo.
- Convertir entre unidades de actividad nuclear.
- Calcular los cambios de masa y la energía para las reacciones nucleares.
- Comprender el significado de los términos de dosis de radiación.
- Comprender los efectos biológicos de los distintos tipos de radiación.

ECUACIONES CLAVE

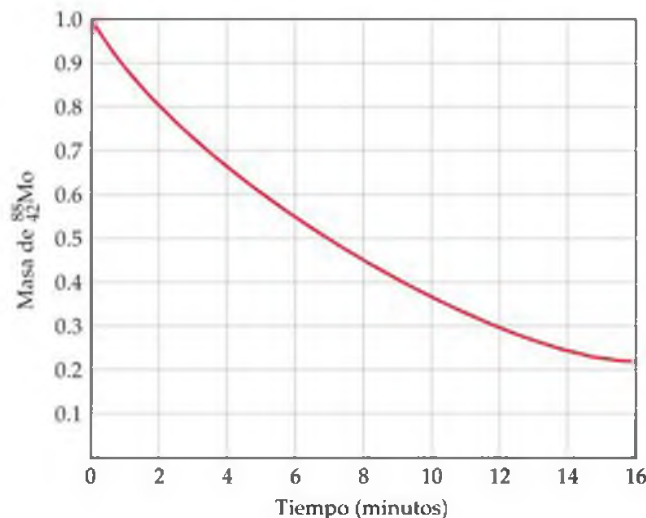
- $\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$ [21.19] Velocidad de primer orden de la desintegración nuclear
- $k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$ [21.20] Relación entre la constante de desintegración nuclear y la vida media; ésta se deriva de la ecuación previa en $N_t = (1/2)N_0$
- $E = mc^2$ [21.22] Ecuación de Einstein que relaciona la masa y la energía

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

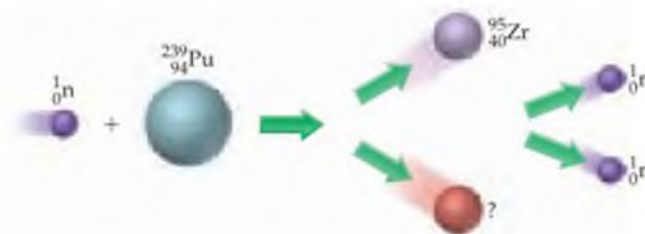
- 21.1** Indique si cada uno de los siguientes núclidos se encuentra dentro de la banda de estabilidad de la figura 21.3: (a) neón-24, (b) cloro-32, (c) estaño-108, (d) polonio-216. Para cualquiera que no se encuentre ahí, describa el proceso de desintegración nuclear que altere la relación de neutrones a protones hacia una mayor estabilidad. [Sección 21.2]
- 21.2** Escriba la ecuación nuclear balanceada para la reacción representada por el diagrama que aparece aquí. [Sección 21.2]



- 21.3** Dibuje un diagrama similar al que aparece en el ejercicio 21.2 y que ilustra la reacción nuclear $^{211}_{83}\text{Bi} \rightarrow$. [Sección 21.2] $^4_2\text{He} + ^{207}_{81}\text{Tl}$.
- 21.4** La gráfica siguiente ilustra la desintegración de $^{88}_{42}\text{Mo}$, el cual se desintegra mediante la emisión de positrones. (a) ¿Cuál es la vida media de la desintegración? (b) ¿Cuál es la constante de velocidad de la desintegración? (c) ¿Qué fracción de la muestra original de $^{88}_{42}\text{Mo}$ permanece después de 12 minutos? (d) ¿Cuál es el producto del proceso de desintegración? [Sección 21.4]



- 21.5** Un átomo de $^{100}_{44}\text{Ru}$ tiene una masa de 99.90422 uma. (a) ¿Por qué la masa de este núclido no es muy cercana a 100? (b) Explique la masa que se observa mediante el uso de la figura 21.13. (c) Calcule la energía de enlace por nucleón para $^{100}_{44}\text{Ru}$. [Sección 21.6]
- 21.6** El diagrama que aparece a continuación ilustra un proceso de fisión. (a) ¿Cuál es el segundo producto nuclear de la fisión? (b) Utilice la figura 21.3 para predecir si los productos nucleares de esta reacción de fisión son estables. [Sección 21.7]



EJERCICIOS

Radiactividad

- 21.7** Indique el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos: (a) $^{55}_{25}\text{Mn}$, (b) $^{201}_{80}\text{Hg}$, (c) potasio-39.
- 21.8** Indique el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos: (a) $^{136}_{55}\text{Cs}$, (b) $^{119}_{50}\text{Sn}$, (c) bario-141.
- 21.9** Escriba el símbolo para (a) un neutrón, (b) una partícula alfa, (c) radiación gamma.
- 21.10** Escriba el símbolo para (a) un protón, (b) una partícula beta, (c) un positrón.
- 21.11** Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para los siguientes procesos: (a) el rubidio-90 experimenta desintegración beta; (b) el selenio-72 experimenta captura de electrones; (c) el criptón-76 experimenta emisión de positrones; (d) el radio-226 emite radiación alfa.
- 21.12** Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes transformaciones: (a) el oro-191 experimenta captura de electrones; (b) el oro-201 se desintegra en un isótopo de mercurio; (c) el oro-198 experimenta desintegración beta; (d) el oro-188 se desintegra por emisión de positrones.
- 21.13** ¿La desintegración de qué núcleos generará los siguientes productos: (a) bismuto-211 mediante desintegración beta; (b) cromo-50 mediante emisión de positrones; (c) tantalio-179 mediante captura de electrones; (d) radio-226 mediante desintegración alfa.
- 21.14** ¿Qué partícula se produce durante los siguientes procesos de desintegración: (a) el sodio-24 se desintegra en magnesio-24; (b) el mercurio-188 se desintegra en oro-188; (c) el yodo-122 se desintegra en xenón-122; (d) el plutonio-242 se desintegra en uranio-238?
- 21.15** La serie de desintegración radiactiva que ocurre de manera natural comienza con $^{235}_{92}\text{U}$ termina con la formación del núcleo $^{207}_{82}\text{Pb}$ estable. La desintegración se lleva a cabo a través de una serie de emisiones de partículas alfa y partículas beta. ¿Cuántas de cada tipo de emisión están involucradas en esta serie?
- 21.16** La serie de desintegración radiactiva que comienza con $^{232}_{90}\text{Th}$ termina con la formación del núclido estable $^{208}_{82}\text{Pb}$. ¿Cuántas emisiones de partículas alfa y beta están involucradas en la secuencia de desintegraciones radiactivas?

Estabilidad nuclear

- 21.17** Prediga el tipo de proceso de desintegración nuclear para los siguientes radionúclidos: (a) ${}^8_3\text{B}$, (b) ${}^{65}_{29}\text{Cu}$, (c) fósforo-32, (d) cloro-39.
- 21.18** Cada uno de los siguientes núcleos experimenta ya sea emisión beta o emisión de positrones. Prediga el tipo de emisión para cada uno: (a) ${}^{35}_{32}\text{Ge}$, (b) ${}^{105}_{45}\text{Rh}$, (c) yodo-137, (d) cerio-133.
- 21.19** Uno de los núclidos en cada uno de los siguientes pares es radiactivo. Prediga cuál es radiactivo y cuál es estable: (a) ${}^{39}_{19}\text{K}$ y ${}^{40}_{19}\text{K}$, (b) ${}^{209}_{83}\text{Bi}$ y ${}^{208}_{83}\text{Bi}$, (c) níquel-58 y níquel-65. Explique su respuesta.
- 21.20** En cada uno de los siguientes pares, ¿cuál núclido se espera que sea más abundante en la naturaleza: (a) ${}^{115}_{48}\text{Cd}$ o ${}^{112}_{48}\text{Cd}$, (b) ${}^{30}_{13}\text{Al}$ o ${}^{27}_{13}\text{Al}$, (c) paladio-106 o paladio-113. (d) xenón-128 o cesio-128? Justifique sus elecciones.
- 21.21** ¿Cuál de los siguientes núclidos tienen números mágicos tanto de protones como de neutrones (a) helio-4, (b) oxígeno-18, (c) calcio-40, (d) zinc-66, (e) plomo-208?
- 21.22** El estaño tiene 10 isótopos estables, pero el antimonio sólo tiene dos. ¿Cómo puede explicar esta diferencia?
- 21.23** Mediante el concepto de los números mágicos, explique por qué las emisiones alfa son relativamente comunes, pero la emisión de protones no existe.
- 21.24** ¿Cuál de los siguientes núclidos esperaría que fueran radiactivos: ${}^{62}_{28}\text{Ni}$, ${}^{59}_{29}\text{Cu}$, ${}^{108}_{47}\text{Ag}$, tungsteno-184, polonio-206? Justifique su respuesta.

Transmutaciones nucleares

- 21.25** ¿Por qué las transmutaciones nucleares que involucran neutrones por lo general son más fáciles de realizar que aquellas que involucran protones o partículas alfa?
- 21.26** Rutherford fue capaz de llevar a cabo las primeras reacciones de transmutación nuclear mediante el bombardeo de núcleos de nitrógeno-14 con partículas alfa. Sin embargo, en el famoso experimento de dispersión de partículas alfa en una lámina de oro (Sección 2.2), no ocurre reacción de transmutación alguna, ¿cuál es la diferencia entre los dos experimentos?, ¿qué se necesita para llevar a cabo una reacción de transmutación nuclear con éxito que involucre a los núcleos de oro y las partículas alfa?
- 21.27** Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares mediante el suministro de la partícula que falta:
- (a) ${}^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_5\text{B} \longrightarrow 3 {}^1_0\text{n} + ?$
- (b) ${}^2_1\text{H} + {}^3_2\text{He} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + ?$
- (c) ${}^1_1\text{H} + {}^{11}_5\text{B} \longrightarrow ?$
- (d) ${}^{123}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{123}_{54}\text{Xe} + ?$
- (e) ${}^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow {}^{59}_{27}\text{Co} + ?$
- 21.28** Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares proporcionando la partícula que falta:
- (a) ${}^{32}_{16}\text{S} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^1_1\text{p} + ?$
- (b) ${}^4_2\text{He} + {}^{199}_{80}\text{Hg} \longrightarrow ?$
- (c) $? \longrightarrow {}^{187}_{76}\text{Os} + {}^0_{-1}\text{e}$
- (d) ${}^{98}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^1_0\text{n} + ?$
- (e) ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{135}_{54}\text{Xe} + 2 {}^1_0\text{n} + ?$
- 21.29** Escriba ecuaciones balanceadas para (a) ${}^{238}_{92}\text{U}(\alpha, \text{n}) {}^{241}_{94}\text{Pu}$, (b) ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, \text{p}) {}^{17}_8\text{O}$, (c) ${}^{56}_{26}\text{Fe}(\alpha, \beta) {}^{60}_{29}\text{Cu}$.
- 21.30** Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones nucleares: (a) ${}^{238}_{92}\text{U}(\text{n}, \gamma) {}^{239}_{92}\text{U}$, (b) ${}^{14}_7\text{N}(\text{p}, \alpha) {}^{11}_6\text{C}$, (c) ${}^{18}_8\text{O}(\text{n}, \beta) {}^{19}_9\text{F}$.

Velocidad de desintegración radiactiva

- 21.31** Cada una de las afirmaciones que aparecen a continuación hace referencia a la comparación entre dos radioisótopos, A y X. Indique si cada una de las afirmaciones siguientes es verdadera o falsa, y por qué.
- (a) Si la vida media de A es más corta que la vida media de X, A tiene una constante de velocidad de desintegración más grande.
- (b) Si X “no es radiactiva”, su vida media es en esencia igual a cero.
- (c) Si A tiene una vida media de 10 años y X tiene una vida media de 10,000 años, A sería un radioisótopo más apropiado para los procesos medidos que ocurren en una escala de tiempo de 40 años.
- 21.32** Se ha sugerido que el estroncio-90 (generado por pruebas nucleares) que se deposita en el desierto caliente experimenta una desintegración radiactiva más rápida debido a su exposición a temperaturas promedio más altas. (a) ¿Es ésta una sugerencia razonable? (b) ¿El proceso de desintegración radiactiva tiene una energía de activación, como el comportamiento de Arrhenius de muchas reacciones químicas? (Sección 14.5) Explique su respuesta.
- 21.33** La vida media del itrio (hidrógeno-3) es de 12.3 años. Si se liberan 56.2 mg de itrio de una planta de energía nuclear durante el curso de un accidente, ¿qué masa de este núclido permanecerá después de 12.3 años?, ¿y después de 100 años?
- 21.34** A una muestra de 1.000 g de ${}^{210}_{87}\text{Fr}$ le toma 5.2 minutos desintegrarse en 0.250 g. ¿Cuál es la vida media del ${}^{210}_{87}\text{Fr}$?
- 21.35** El cobalto-60 es un emisor gamma fuerte que tiene una vida media de 5.26 años. El cobalto-60 en una unidad de radioterapia debe reemplazarse cuando su radiactividad decae al 75% de la muestra original. (a) Si se compró una muestra original en junio de 2006, ¿cuándo será necesario reemplazar el cobalto-60? (b) ¿Cómo puede almacenarse el cobalto-60, de modo que su manejo sea seguro?
- 21.36** ¿Cuánto tiempo se requiere para que se desintegre una muestra de 6.25 mg de ${}^{51}_{24}\text{Cr}$ a 0.75 mg si su vida media es de 27.8 días?
- [21.37]** El radio-226, el cual experimenta una desintegración alfa, tiene una vida media de 1600 años. (a) ¿Cuántas partículas alfa se emiten en 5.0 min mediante una muestra de 10.0 mg de ${}^{226}_{88}\text{Ra}$? (b) ¿Cuál es la actividad de la muestra en mCi?

- 21.38** El cobalto-60, el cual experimenta una desintegración beta, tiene una vida media de 5.26 años. (a) ¿Cuántas partículas beta se emiten en 180 s mediante una muestra de 3.75 mg de ^{60}Co ? (b) ¿Cuál es la actividad de la muestra en Bq?
- 21.39** Se descubre que la mortaja que rodea una momia tiene una actividad de ^{14}C de 9.7 desintegraciones por minuto por gramo de carbono, comparado con los organismos vivos que experimentan 16.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. A partir de la vida media de la desintegración del ^{14}C , 5715 años, calcule la antigüedad de la mortaja.
- 21.40** Un objeto de madera de un templo chino presenta una actividad de ^{14}C de 38.0 cuentas por minuto al compararlo con una actividad de 58.2 cuentas por minuto para una edad estándar de cero. A partir de la vida media para la desintegración del ^{14}C , 5715 años, determine la antigüedad del objeto.
- 21.41** El potasio-40 se desintegra en argón-40 con una vida media de 1.27×10^9 años. ¿Cuál es la antigüedad de una roca cuya relación de masa de ^{40}Ar a ^{40}K es 4.2?
- 21.42** La vida media para el proceso $^{238}\text{U} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$ es 4.5×10^9 años. Una muestra de mineral contiene 75.0 mg de ^{238}U y 18.0 mg de ^{206}Pb . ¿Cuál es la antigüedad del mineral?

Cambios de energía

- 21.43** La reacción de la termita, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ es una de las reacciones exotérmicas más conocidas. El calor que se libera es suficiente para fundir el producto de hierro; por consecuencia, la reacción de la termita se utiliza para soldar metal bajo el océano. El ΔH° para la reacción de la termita es -851.5 kJ/mol . ¿Cuál es el cambio de masa por mol de Fe_2O_3 que acompaña a esta reacción?
- 21.44** Por lo general, una balanza analítica de laboratorio mide la masa con una aproximación de 0.1 mg. ¿Qué cambio de energía acompañará la pérdida de 0.1 mg en la masa?
- 21.45** ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de aluminio-27 en protones y neutrones separados si un átomo de aluminio-27 tienen una masa de 26.9815386 uma?, ¿cuánta energía se requiere para 100.0 gramos de aluminio-27? (La masa de un electrón está dada en la cubierta interior del libro).
- 21.46** ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de ^{21}Ne en protones y neutrones separados si el núcleo tiene una masa de 20.98846 uma?, ¿cuál es la energía de enlace nuclear para 1 mol de ^{21}Ne ?
- 21.47** Calcule la energía de enlace por nucleón para los siguientes núcleos: (a) ^{12}C (masa nuclear, 11.996708 uma); (b) ^{37}Cl (masa nuclear, 36.956576 uma); (c) rodio-103 (masa atómica, 102.905504 uma).
- 21.48** Calcule la energía de enlace por nucleón para los siguientes núcleos: (a) ^{14}N (masa nuclear, 13.999234 uma); (b) ^{48}Ti (masa nuclear, 47.935878 uma); (c) xenón-129 (masa atómica, 128.904779 uma).
- 21.49** La energía de la radiación solar que llega a la Tierra es de $1.07 \times 10^{16} \text{ kJ/min}$. (a) ¿Cuánta pérdida de masa del Sol ocurre en un día sólo de la energía que llega a la Tierra? (b) Si la energía que se libera en la reacción
- $$^{235}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{141}\text{Ba} + ^{92}\text{Kr} + 3^1_0\text{n}$$
- (masa nuclear de ^{235}U , 234.9935 uma; masa nuclear de ^{141}Ba , 140.8833 uma; masa nuclear de ^{92}Kr , 91.9021 uma) se toma como la que ocurre normalmente en un reactor nuclear, ¿qué masa de uranio-235 se requiere para igualar el 0.10% de la energía solar que llega a la Tierra en 1.0 día?
- 21.50** De acuerdo con los siguientes valores de masa atómica, ^1H , 1.00782 uma; ^2H , 2.01410 uma; ^3H , 3.01605 uma; ^3He , 3.01603 uma; ^4He , 4.00260 uma, y la masa del neutrón dada en el libro, calcule la energía liberada por mol en cada una de las siguientes reacciones nucleares, todas las cuales son posibilidades para un proceso controlado de fusión:
- (a) $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$
 (b) $^2_1\text{H} + ^2_1\text{H} \longrightarrow ^3_2\text{He} + ^1_0\text{n}$
 (c) $^2_1\text{H} + ^3_2\text{He} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_1\text{H}$
- 21.51** ¿Cuál de los siguientes núcleos es más probable que tenga el defecto de masa más grande por nucleón: (a) ^{59}Co , (b) ^{11}B , (c) ^{118}Sn , (d) ^{243}Cm ? Explique su respuesta.
- 21.52** De acuerdo con la figura 21.13, ¿cuál es el núcleo más estable de la tabla periódica?

Efectos y usos de los radioisótopos

- 21.53** El yodo-131 es un radioisótopo conveniente para dar seguimiento a la actividad de la tiroides en los humanos. Es un emisor beta con una vida media de 8.02 días. La tiroides es la única glándula en el cuerpo que utiliza yodo. Una persona a la que se le aplica una prueba de actividad de la tiroides bebe una disolución de NaI , en la cual sólo una pequeña porción del yoduro es radiactivo. (a) ¿Por qué el NaI es una buena elección como fuente de yodo? (b) Si se coloca un contador Geiger cerca de la tiroides de la persona (que se encuentra cerca del cuello) justo después de que toma la disolución del yoduro de sodio, ¿cómo se verán los datos como una función del tiempo? (c) Una tiroides normal absorberá aproximadamente el 12% del yoduro ingerido en pocas horas. ¿Cuánto tiempo tomará al yoduro radiactivo ingerido y absorbido por la tiroides desintegrarse al 0.01% de su cantidad original?
- 21.54** El cloro-36 es un buen radiotrazador. Es un emisor beta débil, con $t_{1/2} = 3 \times 10^5$ años. Describa cómo utilizaría este radiotrazador para llevar a cabo cada uno de los siguientes experimentos. (a) Determine si el ácido tricloroacético, CCl_3COOH , experimenta alguna ionización de sus cloros como ion cloruro en una disolución acuosa. (b) Demuestre que el equilibrio entre el BaCl_2 disuelto y BaCl_2 sólido en una disolución saturada es un proceso dinámico. (c) Determine los efectos del pH del suelo en la absorción del ion cloruro del suelo por parte de la semilla de soja.
- 21.55** Explique los siguientes términos que aplican a las reacciones de fisión: (a) reacción en cadena, (b) masa crítica.
- 21.56** Explique la función de los siguientes componentes de un reactor nuclear: (a) barras de control, (b) moderador.

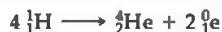
21.57 Complete y balancee las ecuaciones nucleares para las siguientes reacciones de fisión o fusión:



21.58 Complete y balancee las ecuaciones nucleares para las siguientes reacciones de fisión:



21.59 Una parte de la energía solar proviene de la reacción



Esta reacción requiere una temperatura de alrededor de 10^6 a 10^7 K. (a) ¿Por qué se requiere esa temperatura tan alta? (b) ¿El Sol es sólido?

[21.60] Las barras de combustible agotadas de un reactor de fisión son mucho más radiactivas que las barras de combustible originales. (a) ¿Qué le indica esto sobre los productos del proceso de fisión en relación con la banda de estabilidad?, figura 21.3. (b) Dado que sólo se liberan dos o tres neutrones por evento de fisión y sabiendo que el núcleo que experimenta fisión tienen una relación de neutrones a protones característica de un núcleo pesado, ¿qué tipo de desintegración esperaríamos que fuera dominante entre los productos de la fisión?

21.61 Los radicales hidroxilo pueden sustraer átomos de hidrógeno de las moléculas ("abstracción de hidrógeno"), y los iones hidróxido pueden sustraer protones de las moléculas ("desprotonación"). Escriba las ecuaciones de reacción y

las estructuras de puntos de Lewis para las reacciones de abstracción de hidrógeno y desprotonación para el ácido carboxílico genérico R-COOH con el radical hidroxilo y ion hidróxido, respectivamente. ¿Por qué el radical hidroxilo es más tóxico para los sistemas vivos que el ion hidróxido?

21.62 Utilice la estructura de Lewis para representar los reactivos y productos en la ecuación 21.31. ¿Por qué el ion H_2O^+ es una especie radical libre?

21.63 Una rata de laboratorio es expuesta a una fuente de radiaciones alfa cuya actividad es de 14.3 mCi. (a) ¿Cuál es la actividad de la radiación en desintegraciones por segundo?, ¿en becquerels? (b) La rata tiene una masa de 385 g y se expone a la radiación por 14.0 s, y absorbe 35% de las partículas alfa emitidas, cada una con una energía de 9.12×10^{-13} J. Calcule la dosis que se absorbe en milirads y grays. (c) Si el RBE de la radiación es de 9.5, calcule la dosis efectiva de absorción en mrem y Sv.

21.64 Una persona de 65 kg se expone accidentalmente durante 240 s a una fuente de 15 mCi de radiación beta que proviene de una muestra de ${}^{90}\text{Sr}$. (a) ¿Cuál es la actividad de la fuente de radiación en desintegraciones por segundo?, ¿en becquerels? (b) Cada partícula beta tiene una energía de 8.75×10^{-14} J, y una persona absorbe 7.5% de la radiación. Asuma que la radiación que se absorbe se distribuye sobre el cuerpo completo de una persona, y calcule la dosis absorbida en rads y en grays. (c) Si el RBE de las partículas beta es 1.0, ¿cuál es la dosis efectiva en mrem y en sieverts? (d) ¿Cómo se compara la magnitud de esta dosis de radiación con la de una mamografía (300 mrem)?

EJERCICIOS ADICIONALES

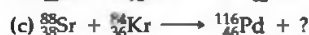
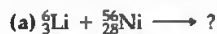
21.65 El radón-222 se desintegra a un núcleo estable mediante una serie de tres emisiones alfa y dos emisiones beta. ¿Cuál es el núcleo estable que se forma?

21.66 Un neutrón libre es inestable y se desintegra en un protón con una vida media de 10.4 min. (a) ¿Qué otras partículas se forman? (b) ¿Por qué los neutrones de los núcleos atómicos no se desintegran a la misma velocidad?

21.67 El americio-241 es un emisor alfa utilizado en los detectores de humo. La radiación alfa ioniza las moléculas dentro de un espacio lleno de aire entre los dos electrodos dentro del detector de humo, para generar corriente. Cuando hay humo presente, las moléculas ionizadas se enlazan con las partículas de humo y la corriente disminuye; cuando la corriente disminuye lo suficiente, suena la alarma. (a) Escriba la ecuación nuclear correspondiente con la desintegración alfa del americio-241. (b) ¿Por qué un emisor alfa es una mejor opción que un emisor gamma para un detector de humo? (c) En un detector comercial de humo, solamente hay 0.2 microgramos de americio. Calcule la energía equivalente a la pérdida de masa de esta cantidad de americio debida a la radiación alfa. La masa atómica del americio-241 es 241.056829 una. (d) La vida media del americio-241 es de 432 años; la vida media del americio-240 es de 2.12 días. ¿Por qué el isótopo 241 es una mejor opción para un detector de humo?

21.68 El cloro tiene dos núclidos estables, ${}^{35}\text{Cl}$ y ${}^{37}\text{Cl}$. Por el contrario, el ${}^{36}\text{Cl}$ es un núclido radiactivo que se desintegra mediante emisión beta. (a) ¿Cuál es el producto de desintegración de ${}^{36}\text{Cl}$? (b) De acuerdo con las reglas empíricas sobre la estabilidad nuclear, explique por qué el núcleo de ${}^{36}\text{Cl}$ es menos estable que ${}^{35}\text{Cl}$ o ${}^{37}\text{Cl}$.

21.69 Los científicos nucleares han sintetizado aproximadamente 1600 núcleos no conocidos en la naturaleza. Es posible el descubrimiento de un mayor número mediante el bombardeo de iones pesados usando aceleradores de partículas de alta energía. Complete y balancee las siguientes reacciones, las cuales involucran bombardeos de iones pesados.



[21.70] El radioisótopo sintético del tecnecio-99, el cual se desintegra mediante emisión beta, es el isótopo más utilizado en la medicina nuclear. Los datos siguientes se recolectaron en una muestra de ${}^{99}\text{Tc}$:

Desintegraciones por minuto	Tiempo (h)
180	0
130	2.5
104	5.0
77	7.5
59	10.0
46	12.5
24	17.5

Mediante estos datos, haga una gráfica y una curva apropiadas que coincidan para determinar la vida media.

- [21.71] De acuerdo con las regulaciones de corriente, la dosis máxima permitida de estroncio-90 en el cuerpo de un adulto es de $1 \mu\text{Ci}$ ($1 \times 10^{-6} \text{Ci}$). Mediante el uso de la velocidad de relación $= kN$, calcule el número de átomos de estroncio-90 que corresponde a esta dosis. ¿A qué masa de estroncio-90 corresponde ésta? La vida media del estroncio-90 es de 28.8 años.
- [21.72] Suponga que tiene un dispositivo detector que es capaz de contar cada evento de desintegración de una muestra radiactiva de plutonio-239 ($t_{1/2}$ es de 24,000 años). ¿Cuántos conteos por segundo obtendrá a partir de una muestra que contiene 0.385 g de plutonio-239?
- 21.73 El acetato de metilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) se forma mediante la reacción de ácido acético con alcohol metílico. Si el alcohol metílico se marca con oxígeno-18, el oxígeno-18 termina en el acetato de metilo:



¿Qué enlaces se rompen en la reacción, el enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol, o el enlace O—H del ácido y el enlace C—OH del alcohol? Explique su respuesta.

- 21.74 Se diseñó un experimento para determinar si una planta acuática absorbía iones yoduro del agua. El yodo-131 ($t_{1/2} = 8.02$ días) se adicionó como trazador, en la forma de ion yoduro, a un tanque que contiene las plantas. La actividad inicial de una muestra de 1.00- μL del agua era de 214 cuentas por minuto. Después de 30 días el nivel de actividad en una muestra de 1.00 μL era de 15.7 conteos por minuto. ¿Las plantas absorbieron el yoduro del agua? Explique su respuesta.

- 21.75 Las masas nucleares de ^7Be , ^9Be y ^{10}Be son 7.0147, 9.0100 y 10.0113 uma, respectivamente. ¿Cuál de estos núcleos tiene la mayor energía de enlace por nucleón?

- [21.76] Una muestra de 26.00 g de agua que contiene tritio, ^3H , emite 1.50×10^3 emite 1.50×10^3 partículas beta por segundo. El tritio es un emisor beta débil, con una vida media de 12.3 años. ¿Qué fracción de todo el hidrógeno en la muestra de agua es tritio?

- 21.77 El Sol irradia energía al espacio a la velocidad de 3.9×10^{26} J/s. (a) Calcule la velocidad de pérdida de masa del Sol en kg/s. (b) ¿De qué manera se pierde esta masa? (c) Se estima que el Sol contiene 9×10^{56} protones libres. ¿Cuántos protones por segundo se consumen en las reacciones nucleares en el Sol?

- [21.78] La energía promedio que se libera en la fisión de un solo núcleo de uranio-235 es de aproximadamente 3×10^{-11} J. Si la conversión de esta energía a electricidad en una planta de energía nuclear tiene una eficiencia de 40%, ¿qué masa de uranio-235 experimenta fisión en un año en una planta que produce 1000 MW (megawatts)? Recuerde que un watt es 1 J/s.

- [21.79] Pruebas realizadas con humanos en Boston en 1965 y 1966, posteriores a la época de las pruebas de la bomba atómica, revelaron cantidades promedio de aproximadamente 2 pCi de radiactividad de plutonio en una persona promedio. ¿Cuántas desintegraciones por segundo implica este nivel de actividad? Si cada partícula alfa deposita 8×10^{-13} J de energía y si la persona promedio pesa 75 kg, calcule el número de rads y rems de radiación en 1 año a partir de dicho nivel de plutonio.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 21.80 Una muestra de 53.8 mg de perclorato de sodio contiene cloro-36 radiactivo (cuya masa atómica es 36.0 uma). Si 29.6% de los átomos de cloro en la muestra son de cloro-36 y el resto son átomos de cloro no radiactivo que se presentan en la naturaleza, ¿cuántas desintegraciones por segundo se producen mediante esta muestra? La vida media del cloro-36 es 3.0×10^5 años.

- 21.81 Calcule la masa de octano, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, que se debe quemar en el aire para que evolucione en la misma cantidad de energía a la que produce mediante la fusión de 1.0 g de hidrógeno en la siguiente reacción de fusión:



Asuma que todos los productos de la combustión del octano están en su fase gaseosa. Utilice los datos del ejercicio 21.50, del apéndice C y de la cubierta interior del libro. La entalpía de formación estándar del octano es -250.1 kJ/mol .

- 21.82 Una muestra de un emisor alfa con una actividad de 0.18 Ci se almacena en un contenedor sellado de 25.0 mL a 22 °C durante 245 días. (a) ¿Cuántas partículas alfa se forman durante este tiempo? (b) Asumiendo que cada partícula alfa se convierte en un átomo de helio, ¿cuál es la presión parcial del helio gaseoso en el contenedor después de este periodo de 245 días?

- [21.83] Se quemaron en O_2 muestras de carbón de Stonehenge en Inglaterra, y el CO_2 gaseoso resultante se burbujó en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (agua de cal), dando como resultado la precipitación de CaCO_3 . El CaCO_3 se eliminó mediante filtración y secado. Una muestra de 788 mg de CaCO_3 tenía una radiactividad de 1.5×10^{-2} Bq debido al carbono-14. En comparación, los organismos vivos experimentan 15.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Mediante el uso de la vida media del carbono-14, 5715 años, calcule la antigüedad de la muestra de agua de cal.

- 21.84 Cuando un positrón se aniquila por la combinación con un electrón, resultan dos fotones con la misma energía. ¿Cuál es la longitud de onda de estos fotones?, ¿son fotones de rayos gamma?

- 21.85 Se mezcla una muestra de 25.0 mL de una disolución de nitrato de bario 0.050 M con 25.0 mL de una disolución de sulfato de sodio 0.050 M marcado con azufre-35 radiactivo. La actividad de la disolución inicial de sulfato de sodio era de 1.22×10^6 Bq/mL. Una vez que el precipitado resultante se eliminó mediante filtración, el filtrado restante de encontró que tenía una actividad de 250 Bq/mL. (a) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que se lleva a cabo. (b) Calcule la K_{ps} para el precipitado bajo las condiciones del experimento.

QUÍMICA DE LOS NO METALES



A CONTINUACIÓN...

22.1 Conceptos generales: tendencias periódicas y reacciones químicas

Comenzamos con un repaso de las tendencias periódicas generales y los tipos de reacciones químicas que nos ayudará a enfocarnos en los patrones de comportamiento generales conforme analicemos cada familia de la tabla periódica.

22.2 El hidrógeno

El primer no metal que consideraremos es el hidrógeno, un elemento que forma compuestos con la mayoría de los otros no metales y muchos metales.

22.3 Grupo 8A: los gases nobles

Luego consideraremos a los gases nobles, los elementos del grupo 8A, los cuales presentan una reactividad química muy limitada (los fluoruros y óxidos del Xe son los más numerosos).

22.4 Grupo 7A: los halógenos

Después analizaremos el grupo de los elementos más electronegativos: los halógenos, grupo 7A. Estos tienen una química abundante e importante, con el F y el Cl que tienen en particular gran importancia comercial.

22.5 El oxígeno

En esta sección consideraremos al oxígeno, el elemento más abundante en masa tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano. La química del oxígeno incluye a los compuestos óxidos y peróxidos.

22.6 Los demás elementos del grupo 6A: S, Se, Te y Po

Estudiaremos a los demás miembros del grupo 6A (S, Se, Te y Po), de los cuales el azufre es el más importante.

22.7 El nitrógeno

Luego analizaremos al nitrógeno, un componente fundamental de nuestra atmósfera. Éste forma compuestos en los que su número de oxidación varía de -3 a $+5$, incluyendo compuestos tan importantes como el NH_3 y el HNO_3 .

22.8 Los demás elementos del grupo 5A:

P, As, Sb y Bi

De los demás elementos del grupo 5A (P, As, Sb y Bi) nos enfocaremos de manera detallada en el fósforo, el único que desempeña una función importante y benéfica en los sistemas biológicos. Además, el fósforo es el de mayor importancia a nivel comercial.

22.9 El carbono

Luego nos enfocaremos en los compuestos inorgánicos del carbono.

22.10 Los demás elementos del grupo 4A:

Si, Ge, Sn y Pb

Después consideraremos al silicio, el elemento más abundante e importante de los demás miembros del grupo 4A. Los óxidos de silicio son las sustancias estructurales de la corteza terrestre.

22.11 El boro

Por último analizaremos al boro, el único elemento no metálico del grupo 3A.

LA FOTOGRAFÍA QUE INICIA ESTE CAPÍTULO muestra una sala moderna y atractiva. Un gran número de elementos químicos intervinieron en la creación del espacio y de toda su decoración. La innovación química ha dado como resultado una gran cantidad de materiales que forman los objetos de la vida moderna.

En capítulos anteriores aprendimos sobre una gran variedad de tipos de reacciones químicas que permiten a los químicos preparar y purificar los materiales. También aprendimos sobre cómo las propiedades de las sustancias puras y las mezclas dependen de las propiedades moleculares subyacentes.  (Capítulo 11) Pero, ¿qué son las propiedades químicas y físicas de los elementos que conforman estos materiales? En éste y en el siguiente capítulo analizaremos las propiedades de muchos elementos y cómo éstas determinan las posibilidades de aplicaciones útiles.

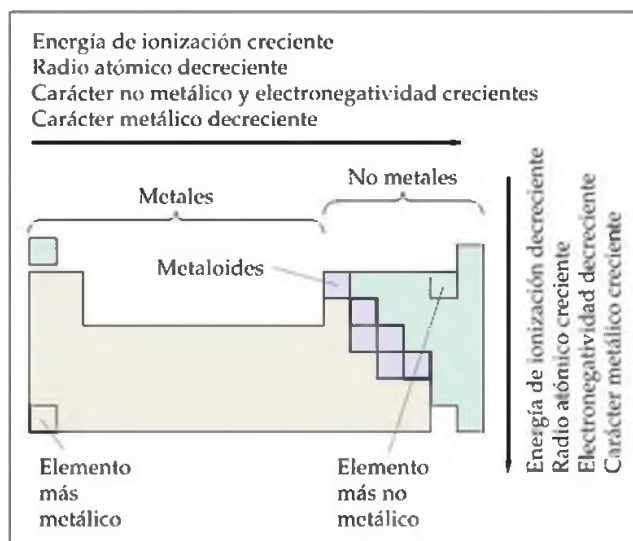
Si observamos la fotografía que inicia este capítulo, resulta sorprendente que mucho de lo que vemos está formado a partir de elementos no metálicos. El florero de cerámica que aparece en la esquina está hecho de arcilla, la cual es principalmente

dióxido de silicio. Es seguro que los cojines del sillón y la alfombra fueron tejidos con fibras poliméricas que básicamente son no metálicas. (Sección 12.6) La pintura de las paredes, el vidrio de las ventanas, la pantalla de las lámparas y casi todos los muebles son principalmente no metales. Los metales son importantes, ya que son necesarios para fabricar las instalaciones eléctricas en las paredes, tal vez las vigas de acero para las estructuras de la construcción, o quizá los accesorios de fontanería. Sin embargo, en general los objetos de esta imagen están contruidos en gran medida con no metales.

En este capítulo daremos una perspectiva general a la química descriptiva de los elementos no metálicos; comenzaremos con el hidrógeno y luego avanzaremos poco a poco, grupo por grupo, de derecha a izquierda en la tabla periódica. Consideraremos cómo se presentan los elementos en la naturaleza, cómo se obtienen de sus fuentes y cómo se utilizan. Pondremos énfasis en el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el carbono. Estos cuatro no metales forman muchos compuestos importantes a nivel comercial y forman parte del 99% de los átomos que necesitan las células vivas.

Conforme estudie la llamada *química descriptiva*, es importante buscar tendencias en lugar de intentar memorizar todos los hechos presentados. La tabla periódica es la herramienta más valiosa para realizar esta tarea.

▼ **Figura 22.1** Tendencias de las propiedades de los elementos. Propiedades fundamentales de los elementos en función de su posición en la tabla periódica.

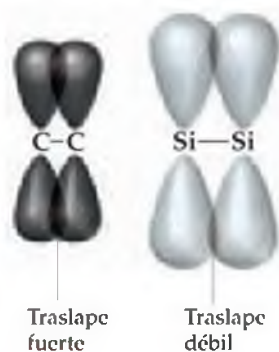


22.1 CONCEPTOS GENERALES: TENDENCIAS PERIÓDICAS Y REACCIONES QUÍMICAS

Recuerde que podemos clasificar a los elementos como metales, metaloides y no metales. (Sección 7.6) Con excepción del hidrógeno, el cual es un caso especial, los no metales ocupan la parte superior derecha de la tabla periódica. Esta división de elementos se relaciona muy bien con las tendencias en las propiedades de los elementos, como resume la figura 22.1. Por ejemplo, la electronegatividad aumenta conforme nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla, y disminuye cuando descendemos por un grupo en particular. Entonces, los no metales son más electronegativos que los metales. Esta diferencia da lugar a la formación de sólidos iónicos en reacciones entre metales y no metales. (Secciones 7.6, 8.2 y 8.4) En contraste, los compuestos formados entre no metales son sustancias moleculares y con frecuencia son gases, líquidos o sólidos volátiles a temperatura ambiente. (Secciones 7.8 y 8.4)

Entre los no metales, la química que presenta el primer miembro de un grupo puede variar de muchas formas importantes de la química de los miembros subsiguientes. Por ejemplo, los no metales del tercer periodo y más abajo pueden dar cabida a un mayor número de vecinos enlazados. (Sección 8.7) Otra diferencia importante es que el primer elemento de cualquier grupo puede formar enlaces π con más facilidad que los miembros que están más abajo en el grupo. Esta tendencia se debe, en parte, al tamaño atómico. Los átomos pequeños pueden aproximarse más entre sí. Como resultado, el traslape lateral de los orbitales p , el cual da como resultado la formación de enlaces π , es más efectivo para el primer elemento de cada grupo (Figura 22.2). Un traslape más efectivo significa enlaces π más fuertes, como se refleja en las entalpías de enlace de sus enlaces múltiples. (Sección 8.8) Por ejemplo, la diferencia en las entalpías de enlace de los enlaces $C-C$ y $C=C$ es de aproximadamente 270 kJ/mol (Tabla 8.4); este valor refleja la "fuerza" de un enlace π carbono-carbono. En comparación, la fuerza de un enlace π silicio-silicio es sólo de alrededor de 100 kJ/mol, mucho más baja que la del carbono. Como veremos, los enlaces π son importantes sobre todo en la química del carbono, el nitrógeno y el oxígeno, los cuales con frecuencia forman enlaces múltiples. Por otra parte, los elementos de los periodos 3, 4, 5 y 6 de la tabla periódica tienden a formar sólo enlaces sencillos.

La gran capacidad de los elementos del segundo periodo para formar enlaces π es un factor importante para determinar las estructuras de estos elementos y sus compuestos. Por ejemplo, compare las formas elementales del carbono y el silicio.



▲ **Figura 22.2** Enlaces π de los elementos del segundo y tercer periodos. Comparación de la formación de enlaces π por el traslape lateral de los orbitales p entre dos átomos de carbono y entre dos átomos de silicio. La distancia entre los núcleos aumenta conforme nos movemos del carbono al silicio. Los orbitales p no se traslapan de forma efectiva entre dos átomos de silicio debido a su separación mayor.

El carbono tiene cuatro alótropos cristalinos principales: diamante, grafito, buckminsterfullereno y nanotubos de carbono.  (Sección 11.8) El diamante es un sólido de red covalente que tiene enlaces σ C—C pero no tiene enlaces π . El grafito, el buckminsterfullereno y los nanotubos de carbono tienen enlaces π que resultan del traslape lateral de los orbitales p . El silicio elemental sólo existe como sólido de red covalente como el diamante, con enlaces σ ; el silicio no presenta formas análogas al grafito, buckminsterfullereno o nanotubos de carbono, aparentemente debido a que los enlaces π Si—Si son débiles.

De forma similar vemos diferencias importantes en los dióxidos de carbono y silicio (Figura 22.3 ). El CO_2 es una sustancia molecular con enlaces dobles C=O, mientras que el SiO_2 no contiene enlaces dobles. El SiO_2 es un sólido de red covalente en el que cuatro átomos de oxígeno se unen con cada átomo de silicio por medio de enlaces sencillos, y forman una estructura extendida que tiene la fórmula empírica SiO_2 .

PIÉNSELO UN POCO

El nitrógeno elemental se encuentra en la naturaleza como $\text{N}_2(\text{g})$. ¿Esperaría que el fósforo se encontrara en la naturaleza como $\text{P}_2(\text{g})$? Explique su respuesta.



▲ Figura 22.3 Comparación del SiO_2 y el CO_2 . El SiO_2 sólo tiene enlaces sencillos, mientras que el CO_2 tiene enlaces dobles.

EJERCICIO RESUELTO 22.1

Identificación de las propiedades de los elementos

Considere los elementos Li, K, N, P y Ne. A partir de esta lista seleccione el elemento que (a) sea el más electronegativo, (b) tenga el carácter metálico más grande, (c) pueda enlazarse a más de cuatro átomos vecinos en una molécula, (d) forme enlaces π con más facilidad.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una lista de elementos y se nos pide predecir varias propiedades que puedan relacionarse con tendencias periódicas.

Estrategia: Podemos utilizar la explicación anterior, en particular la del resumen de la figura 22.1, para guiar nuestras respuestas. Así, primero debemos localizar cada elemento en la tabla periódica.

Resolución:

(a) La electronegatividad aumenta conforme avanzamos hacia la parte superior derecha de la tabla periódica, excluyendo los gases nobles. Así, el nitrógeno (N) es el elemento más electronegativo de todos los elementos mencionados.

(b) El carácter metálico se correlaciona de forma inversa con la electronegatividad; entre menos electronegativo es un elemento, su carácter metálico es más grande. Por lo tanto, el elemento con el carácter metálico más grande es el potasio (K), el cual es el que se acerca más a la esquina inferior izquierda de la tabla periódica.

(c) Los no metales tienden a formar compuestos moleculares, por lo que podemos limitar nuestras opciones a los tres no metales de la lista: N, P y Ne. Para formar más de cuatro enlaces, un elemento debe poder expandir su capa de valencia para permitir más de un octeto de electrones a su alrededor. La expansión de la capa de valencia se presenta en el caso de los elementos del tercer periodo o más abajo de la tabla periódica; el nitrógeno y el neón se encuentran en el segundo periodo y no presentarán una expansión de sus capas de valencia. Por lo tanto, la respuesta es fósforo (P).

(d) Los no metales del segundo periodo forman enlaces π con mayor facilidad que los elementos del tercer periodo y más abajo. No existen compuestos conocidos que contengan enlaces covalentes con el gas noble Ne. Entonces, el otro elemento del segundo periodo, N, es el elemento de la lista que forma enlaces π con mayor facilidad.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere los elementos Be, C, Cl, Sb y Cs. Seleccione el elemento que (a) es el menos electronegativo, (b) presenta más carácter metálico, (c) es más probable que participe de forma extensa en la formación de enlaces π , (d) es más probable que sea un metaloide.

Respuestas: (a) Cs, (b) Cl, (c) C, (d) Sb.

Reacciones químicas

En éste y en capítulos posteriores presentaremos un gran número de reacciones químicas. Verá que resulta útil observar tendencias generales en los patrones de reactividad. Ya hemos visto varias categorías generales de reacciones: reacciones de combustión (Sección 3.2), reacciones de metátesis (Sección 4.2), reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry (transferencia de protones) (Sección 16.2), reacciones

ácido-base de Lewis (Sección 16.11) y reacciones redox (Sección 20.1). Como el O_2 y el H_2O son muy abundantes en nuestro ambiente, es de particular importancia que consideremos las reacciones posibles de estas sustancias con otros compuestos. Cerca de un tercio de las reacciones que explicaremos en este capítulo involucran al O_2 (reacciones de oxidación o combustión) o al H_2O (en especial las reacciones de transferencia de protones).

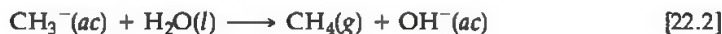
En las reacciones de combustión con el O_2 , los compuestos que contienen hidrógeno producen H_2O . Los que contienen carbono producen CO_2 (a menos que la cantidad de O_2 sea insuficiente, en cuyo caso puede formarse CO o incluso C). Los compuestos que contienen nitrógeno tienden a formar N_2 , aunque puede llegar a formarse NO en casos especiales o en pequeñas cantidades. La siguiente reacción ilustra estas generalizaciones:



La formación de H_2O , CO_2 y N_2 refleja la gran estabilidad termodinámica de estas sustancias, la cual se manifiesta por las grandes energías de enlace de los enlaces $O-H$, $C=O$ y $N=N$ que contienen (463, 799 y 941 kJ/mol, respectivamente).

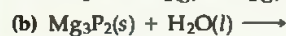
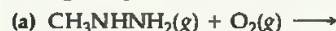
∞ (Sección 8.8)

Cuando trate con reacciones de transferencia de protones, recuerde que entre más débil es el ácido de Brønsted-Lowry, más fuerte es su base conjugada. ∞ (Sección 16.2) Por ejemplo, el H_2 , OH^- , NH_3 y CH_4 son donadores de protones extremadamente débiles que *no* tienden a actuar como ácidos en presencia de agua. Así, las especies formadas a partir de ellos mediante la eliminación de uno o más protones (como H^- , O^{2-} y NH_2^-) son bases demasiado fuertes. Todos reaccionan fácilmente con agua, eliminando protones del H_2O para formar OH^- . Las siguientes reacciones son ilustrativas:



■ EJERCICIO RESUELTO 22.2 Predicción de los productos de reacciones químicas

Prediga los productos formados en cada una de las siguientes reacciones y escriba una ecuación balanceada:

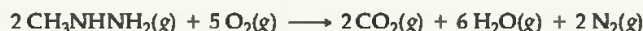


SOLUCIÓN

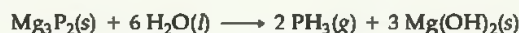
Análisis: Se nos proporciona los reactivos de dos ecuaciones químicas y se nos pide predecir los productos y después balancear las ecuaciones.

Estrategia: Debemos analizar los reactivos para ver si podemos reconocer un tipo de reacción. En (a) el compuesto de carbono está reaccionando con O_2 , lo que sugiere una reacción de combustión. En (b) el agua reacciona con un compuesto iónico. El anión, P^{3-} , es una base fuerte y el H_2O puede actuar como un ácido, por lo que los reactivos sugieren una reacción ácido-base (transferencia de protones).

Resolución: (a) De acuerdo con la composición elemental del compuesto de carbono, esta reacción de combustión debe producir CO_2 , H_2O y N_2 :



(b) El Mg_3P_2 es un compuesto iónico que consiste en iones Mg^{2+} y P^{3-} . El ion P^{3-} , como el N^{3-} , tiene una fuerte afinidad por los protones y reacciona con H_2O para formar OH^- y PH_3 (el PH_2^- , PH_2^- y PH_3 son donadores de protones extremadamente débiles).



El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es poco soluble en agua y precipitará.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción de hidruro de sodio sólido con agua.

Respuesta: $\text{NaH}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{NaOH}(ac) + \text{H}_2(g)$.

22.2 EL HIDRÓGENO

El químico inglés Henry Cavendish (1731-1810) fue el primero en obtener hidrógeno puro. Debido a que el elemento produce agua cuando arde en aire, el químico francés Lavoisier le dio el nombre de *hidrógeno*, lo que significa “productor de agua” (del griego *hydro*, agua, y *gennao*, producir).

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo. Es el combustible nuclear consumido por nuestro Sol y otras estrellas para producir energía. ∞ (Sección 21.8) Aunque cerca del 75% de la masa conocida del universo está compuesta por hidrógeno, éste sólo constituye el 0.87% de la masa de la Tierra. La mayor parte del hidrógeno de nuestro planeta está asociado con el oxígeno. El agua, la cual es 11% de hidrógeno en masa, es el compuesto de hidrógeno más abundante.

Isótopos del hidrógeno

El isótopo más común del hidrógeno, ^1_1H , tiene un núcleo que consiste en un solo protón. Este isótopo, algunas veces conocido como **protio**,* representa el 99.9844% del hidrógeno presente en la naturaleza.

Hay otros dos isótopos conocidos: ^2_1H , cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón, y ^3_1H , cuyo núcleo contiene un protón y dos neutrones (Figura 22.4 ▶). El isótopo ^2_1H , llamado **deuterio**, representa el 0.0156% del hidrógeno presente en la naturaleza; no es radiactivo. Al deuterio en general se le representa con el símbolo D en las fórmulas químicas, como en el caso del D_2O (óxido de deuterio), el cual se conoce como *agua pesada*.

Debido a que un átomo de deuterio tiene aproximadamente el doble de masa que un átomo de protio, las propiedades de las sustancias que contienen deuterio difieren hasta cierto punto de aquellas análogas que contienen protio “normal”. Por ejemplo, los puntos de fusión y ebullición normales del D_2O son 3.81 °C y 101.42 °C, respectivamente, mientras que los del H_2O son 0.00 °C y 100.00 °C. No es sorprendente que la densidad del D_2O a 25 °C (1.104 g/mL) sea mayor que la del H_2O (0.997 g/mL). Reemplazar protio con deuterio (un proceso llamado *deuteración*) también puede tener un profundo efecto sobre las velocidades de las reacciones, un fenómeno llamado *efecto isotópico cinético*. De hecho, el agua pesada puede obtenerse mediante la electrólisis de agua ordinaria, debido a que el D_2O experimenta la electrólisis a menor velocidad y, por lo tanto, se concentra durante la electrólisis.

El tercer isótopo, ^3_1H , se conoce como **tritio**. Éste es radiactivo, con una vida media de 12.3 años.

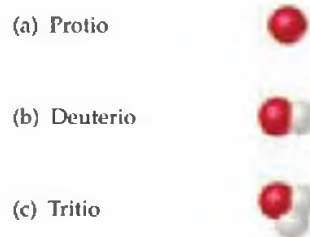


Debido a su vida media corta, sólo existen cantidades trazas de tritio de forma natural. El isótopo puede sintetizarse en reactores nucleares mediante el bombardeo de litio-6 con neutrones.



El deuterio y el tritio han resultado muy valiosos cuando se estudian reacciones de compuestos que contienen hidrógeno. Un compuesto puede “marcarse” reemplazando uno o más átomos de hidrógeno ordinario en ubicaciones específicas dentro de una molécula por deuterio o tritio. Al comparar la ubicación de la marca en los reactivos con la de los productos, con frecuencia puede inferirse el mecanismo de la reacción. Por ejemplo, cuando se agrega alcohol metílico (CH_3OH) en D_2O , el átomo de H del enlace O—H se intercambia rápidamente con los átomos de D del D_2O , formando CH_3OD . Los átomos de H del grupo CH_3 no se intercambian. Este experimento demuestra la estabilidad cinética de los enlaces C—H y revela la rapidez a la que se rompe y se vuelve a formar el enlace O—H de la molécula.

*La asignación de nombres únicos a los isótopos se limita al hidrógeno. Debido a las diferencias proporcionalmente grandes entre sus masas, los isótopos del H muestran diferencias más apreciables en sus propiedades que los isótopos de elementos más pesados.



▲ **Figura 22.4** Núcleos de los tres isótopos del hidrógeno.

(a) El protio, ^1_1H , tiene un solo protón (representado como una esfera roja) en su núcleo. (b) El deuterio, ^2_1H , tiene un protón y un neutrón (representado como una esfera gris). (c) El tritio, ^3_1H , tiene un protón y dos neutrones. Recuerde que los núcleos son muy pequeños. ∞ (Sección 2.3)

Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es el único elemento que no es un miembro de ninguna familia de la tabla periódica. Debido a su configuración electrónica $1s^1$, por lo general se coloca arriba del litio en la tabla periódica. Sin embargo, definitivamente *no* es un metal alcalino. Forma un ion positivo con mucho menos facilidad que cualquier metal alcalino. La energía de ionización del átomo de hidrógeno es 1312 kJ/mol, mientras que la del litio es 520 kJ/mol.

En ocasiones al hidrógeno se le coloca arriba de los halógenos en la tabla periódica, ya que el átomo de hidrógeno puede aceptar un electrón para formar el *ion hidruro*, H^- , el cual tiene la misma configuración electrónica que el helio. Sin embargo, la afinidad electrónica del hidrógeno ($E = -73$ kJ/mol) no es tan grande como la de algún halógeno; la afinidad electrónica del flúor es -328 kJ/mol y la del yodo es -295 kJ/mol. ∞ (Sección 7.5) En general, el hidrógeno no muestra mayor parecido con los halógenos que como lo hace con los metales alcalinos.

A temperatura ambiente el hidrógeno elemental existe como un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto por moléculas diatómicas. Al H_2 podemos llamarlo dihidrógeno, pero se le conoce de manera más común como hidrógeno molecular o tan sólo hidrógeno. Como el H_2 es no polar y sólo tiene dos electrones, las fuerzas de atracción entre las moléculas son extremadamente débiles. Como resultado, el punto de fusión (-259 °C) y el punto de ebullición (-253 °C) del H_2 son muy bajos.

La entalpía de enlace $H-H$ (436 kJ/mol) es elevada para un solo enlace (Tabla 8.4). En comparación, la entalpía de enlace $Cl-Cl$ es de sólo 242 kJ/mol. Como el H_2 tiene un enlace fuerte, la mayoría de las reacciones del H_2 son lentas a temperatura ambiente. Sin embargo, la molécula se activa con facilidad mediante calor, irradiación o catálisis. El proceso de activación en general produce átomos de hidrógeno, los cuales son muy reactivos. Una vez que el H_2 se activa, reacciona de manera rápida y exotérmica con una amplia variedad de sustancias.

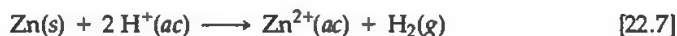
El hidrógeno forma enlaces covalentes fuertes con muchos elementos, incluyendo el oxígeno; la entalpía de enlace $O-H$ es 463 kJ/mol. La formación del enlace fuerte $O-H$ hace del hidrógeno un agente reductor efectivo para muchos óxidos metálicos. Por ejemplo, cuando el H_2 pasa sobre CuO calentado, se produce cobre.



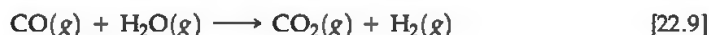
Cuando el H_2 se enciende en presencia de aire, se lleva a cabo una reacción vigorosa que forma H_2O . El aire con tan sólo 4% de H_2 (en volumen) es potencialmente explosivo. La combustión de mezclas hidrógeno-oxígeno en general se utiliza en motores de cohetes de combustible líquido como los de los transbordadores espaciales. El hidrógeno y el oxígeno se almacenan a temperaturas bajas en forma líquida.

Preparación de hidrógeno

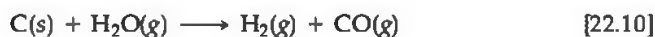
Cuando se necesita una pequeña cantidad de H_2 en el laboratorio, por lo general se obtiene mediante la reacción de un metal activo como el zinc y un ácido fuerte diluido como el HCl o H_2SO_4 .



Por medio de la reacción del metano (CH_4 , el principal componente del gas natural) con vapor de agua a 1100 °C, se producen grandes cantidades de H_2 . Podemos visualizar que en este proceso intervienen las siguientes reacciones:



Cuando se calienta a aproximadamente 1000 °C, el carbono también reacciona con vapor de agua para producir una mezcla de H_2 y CO gaseosos.

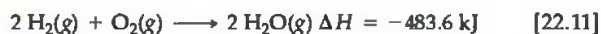


Esta mezcla, conocida como *gas de agua*, se utiliza como un combustible industrial.

Un panorama detallado

LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

La reacción del hidrógeno con oxígeno es altamente exotérmica:



Debido a que el único producto de la reacción es vapor de agua, resulta atractiva la idea de utilizar hidrógeno como combustible en una celda de combustible automotriz. ∞ (Sección 20.7) De forma alterna, el hidrógeno podría quemarse directamente con oxígeno de la atmósfera en un motor de combustión interna. En cualquier caso, sería necesario generar hidrógeno elemental a gran escala y preparar su transporte y almacenamiento. Por lo tanto, es necesario considerar las ventajas de la llamada economía del hidrógeno, en vista de las dificultades potenciales y costos. Es factible la generación de hidrógeno a partir de combustible fósil, pero esa estrategia podría generar dificultades en el transporte y manejo del hidrógeno gaseoso, una sustancia peligrosamente combustible.

La generación de H_2 a través de la electrólisis del agua es en principio la ruta más limpia, debido a que este proceso sólo produce hidrógeno y oxígeno. ∞ (Figura 1.7 y Sección 20.9) Sin embargo, la energía necesaria para electrólisis del agua debe provenir de alguna parte. Si quemamos combustibles fósiles para generar la electricidad utilizada para la producción de hidrógeno, no avanzamos demasiado hacia una verdadera economía del hidrógeno. En cambio, si la energía para la electrólisis proviene de una planta de energía hidroeléctrica o nuclear, a partir de celdas

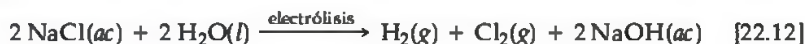
solares o mediante generadores de viento (Figura 22.5 ♥), podría evitarse el consumo de fuentes de energía no renovable y la producción no deseada de CO_2 .

Ejercicios relacionados: 22.9, 22.30, 22.99.



▲ **Figura 22.5 Energía eólica.** Los molinos de viento representan una ruta hacia la energía eléctrica que puede impulsar la economía del hidrógeno.

La electrólisis simple del agua consume demasiada energía y por consecuencia es demasiado costosa para que se utilice de manera comercial en la producción de H_2 . Sin embargo, el H_2 se produce como un producto secundario (o subproducto) en la electrólisis de disoluciones de salmuera (NaCl), durante la producción de Cl_2 y NaOH :



Usos del hidrógeno

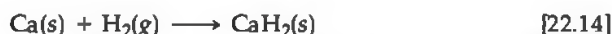
El hidrógeno es una sustancia importante a nivel comercial: en Estados Unidos se producen cada año alrededor de $2 \times 10^8 \text{ kg}$ (220,000 tons). Más de dos tercios del H_2 producido se utiliza para sintetizar amoníaco mediante el proceso Haber. ∞ (Sección 15.2) El hidrógeno también se utiliza para producir metanol (CH_3OH) mediante la reacción catalítica de CO y H_2 a presión y temperatura altas.



Compuestos binarios del hidrógeno

El hidrógeno reacciona con otros elementos para formar compuestos de tres tipos generales: (1) hidruros iónicos, (2) hidruros metálicos y (3) hidruros moleculares.

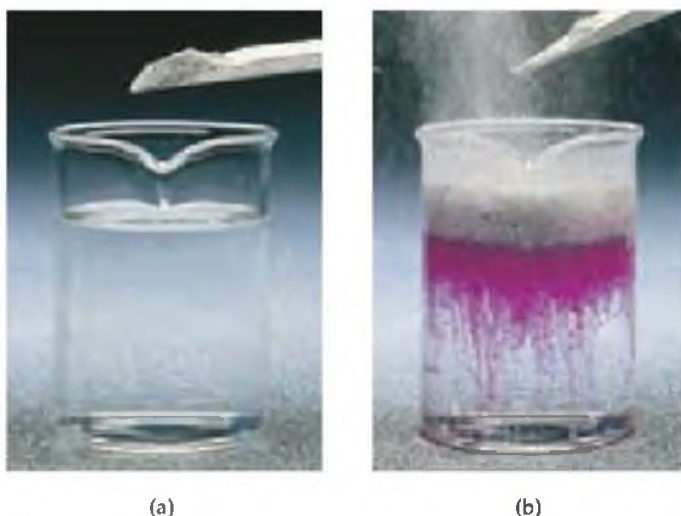
Los **hidruros iónicos** se forman con metales alcalinos y alcalinotérreos pesados (Ca , Sr y Ba). Estos metales activos son mucho menos electronegativos que el hidrógeno. Como consecuencia, el hidrógeno adquiere electrones de ellos para formar iones hidruro (H^-):



El ion hidruro es muy básico y reacciona con facilidad con compuestos que tienen incluso protones ácidos que son débiles para formar H_2 . Por ejemplo, el H^- reacciona fácilmente con H_2O .



Por lo tanto los hidruros iónicos pueden utilizarse como fuentes convenientes (aunque costosas) de H_2 . El hidruro de calcio (CaH_2) se vende de manera comercial y se utiliza para inflar balsas salvavidas, globos meteorológicos y similares, en



▲ **Figura 22.6** Reacción de CaH_2 con agua. (a) CaH_2 en polvo que se va a adicionar al agua. (b) La reacción es vigorosa y exotérmica. El color púrpura rojizo se debe a la adición de fenolftaleína al agua e indica la formación de iones OH^- . El burbujeo se debe a la formación de H_2 gaseoso.

4A	5A	6A	7A
$\text{CH}_4(\text{g})$ -50.8	$\text{NH}_3(\text{g})$ -16.7	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -237	$\text{HF}(\text{g})$ -271
$\text{SiH}_4(\text{g})$ +56.9	$\text{PH}_3(\text{g})$ +18.2	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ -33.0	$\text{HCl}(\text{g})$ -95.3
$\text{GeH}_4(\text{g})$ +117	$\text{AsH}_3(\text{g})$ +111	$\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ +71	$\text{HBr}(\text{g})$ -53.2
	$\text{SbH}_3(\text{g})$ +187	$\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ +138	$\text{HI}(\text{g})$ +1.30

▲ **Figura 22.7** Energías libres estándar de formación de hidruros moleculares. Todos los valores están en kilojoules por mol de hidruro.

8A
2 He
10 Ne
18 Ar
36 Kr
54 Xe
86 Rn

donde se necesita un medio sencillo y compacto para producir H_2 . La reacción de CaH_2 con H_2O aparece en la figura 22.6 ◀.

La reacción entre el H^- y el H_2O (Ecuación 22.15) es una reacción ácido base y una reacción redox. Por lo tanto el ion H^- es una buena base y un buen agente reductor. De hecho, los hidruros pueden reducir el O_2 en OH^- .



Así, los hidruros en general se almacenan en un ambiente libre de humedad y aire.

Los **hidruros metálicos** se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición. Estos compuestos llevan este nombre debido a que mantienen su conductividad y otras propiedades metálicas. En el caso de muchos hidruros metálicos, la proporción de átomos del metal con respecto a los átomos de hidrógeno no es fija o en un número entero pequeño. La composición puede variar dentro de un intervalo, de acuerdo con las condiciones de síntesis. Por ejemplo, es posible producir TiH_2 , pero las preparaciones en general generan $\text{TiH}_{1.8}$, el cual tiene alrededor de 10% menos de hidrógeno que el TiH_2 . A estos hidruros metálicos no estequiométricos algunas veces se les llama *hidruros intersticiales*.

Los **hidruros moleculares**, formados por no metales y semimetales, son gases o líquidos bajo condiciones estándar. Los hidruros moleculares sencillos aparecen en la figura 22.7 ◀, junto con sus energías libres estándar de formación, ΔG_f° . En cada familia la estabilidad térmica (medida mediante ΔG_f°) disminuye cuando descendemos por la familia (recuerde que entre más estable es un compuesto con respecto a sus elementos en condiciones estándar, más negativo es ΔG_f°). Conforme avancemos en el análisis de otros elementos no metálicos, examinaremos con más detalle a los hidruros moleculares.

PIÉNSELO UN POCO

Si la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Se}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ estuviera en equilibrio con una presión de $\text{H}_2(\text{g})$ de 1 atm, ¿habría más $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ presente?

22.3 GRUPO 8A: LOS GASES NOBLES

Los elementos del grupo 8A no son reactivos químicamente. De hecho, casi todas nuestras referencias a estos elementos se han relacionado con sus propiedades físicas, como cuando explicamos las fuerzas intermoleculares. ∞(Sección 11.2) La relativa inactividad de estos elementos se debe a la presencia de un octeto completo de electrones en la capa de valencia (con excepción del He, el cual tiene una capa 1s llena). La estabilidad de tales arreglos se refleja en las energías de ionización altas de los elementos del grupo 8A. ∞(Sección 7.4)

Los elementos del grupo 8A son gases a temperatura ambiente; son componentes de la atmósfera terrestre, excepto por el radón, el cual existe sólo como un radioisótopo de vida corta. ∞(Sección 21.9) Sólo el argón es relativamente abundante (Tabla 18.1). El neón, argón, criptón y xenón se recuperan del aire líquido por destilación. El argón se utiliza como atmósfera inerte en bombillas eléctricas. El gas conduce el calor lejos del filamento, pero no reacciona con él. También se utiliza como atmósfera protectora para prevenir la oxidación en soldaduras y en ciertos procesos metalúrgicos a alta temperatura.

El helio es, de muchas formas, el más importante de los gases nobles. El helio líquido se utiliza como refrigerante para realizar experimentos a muy bajas temperaturas. El helio hierve a 4.2 K bajo 1 atm de presión, el punto de ebullición más bajo de cualquier sustancia. Por fortuna el helio se encuentra en concentraciones relativamente altas en muchos pozos de gas natural. Parte de este helio se separa para satisfacer las demandas actuales y otra parte se conserva para uso posterior.

TABLA 22.1 ■ Propiedades de los compuestos de xenón

Compuesto	Estado de oxidación del Xe	Punto de fusión (°C)	ΔH_f° (kJ/mol) ^a
XeF ₂	+2	129	-109(g)
XeF ₄	+4	117	-218(g)
XeF ₆	+6	49	-298(g)
XeOF ₄	+6	-41 a -28	+146(l)
XeO ₃	+6	- ^b	+402(s)
XeO ₂ F ₂	+6	31	+145(s)
XeO ₄	+8	- ^c	—

^a A 25 °C, para el compuesto en el estado indicado.^b Sólido; se descompone a 40 °C.^c Sólido; se descompone a -40 °C.

Compuestos de los gases nobles

Debido a que los gases nobles son extremadamente estables, sólo experimentarán reacciones bajo condiciones muy rigurosas. Además, podríamos esperar que los gases nobles más pesados tuvieran más posibilidades de formar compuestos, ya que sus energías de ionización son más bajas (Figura 7.11). Una energía de ionización más baja sugiere la posibilidad de compartir un electrón con otro átomo, lo cual daría lugar a un enlace químico. También, debido a que los elementos del grupo 8A (excepto el helio) ya contienen ocho electrones en su capa de valencia, la formación de enlaces covalentes requerirá una capa de valencia expandida. La expansión de la capa de valencia ocurre más fácilmente en átomos más grandes. (Sección 8.7)

El primer compuesto de un gas noble se preparó en 1962. Este descubrimiento causó sensación, ya que restó importancia a la creencia de que los elementos de los gases nobles en realidad eran químicamente inertes. El estudio inicial involucró al xenón en combinación con flúor, el elemento que esperaríamos fuera el más reactivo. Desde entonces los químicos han preparado diversos compuestos de xenón con flúor y oxígeno. Algunas propiedades de estas sustancias aparecen en la tabla 22.1. Los tres fluoruros (XeF₂, XeF₄ y XeF₆) se producen por la reacción directa de los elementos. Al variar la proporción de los reactivos y alterar las condiciones de la reacción, se puede obtener uno de los tres compuestos. Los compuestos que contienen oxígeno se forman cuando los fluoruros reaccionan con agua, como en la ecuación 22.17:



■ EJERCICIO RESUELTO 22.3 | Predicción de una estructura molecular

Utilice el modelo RPECV para predecir la estructura del XeF₄.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos predecir la estructura geométrica, a partir únicamente de la fórmula molecular.

Estrategia: Para predecir la estructura, primero debemos escribir la estructura de Lewis para la molécula. Después contamos el número de pares de electrones (dominios) alrededor del átomo central de Xe y utilizamos ese número y el número de enlaces para predecir la geometría, como explicamos en la sección 9.2.

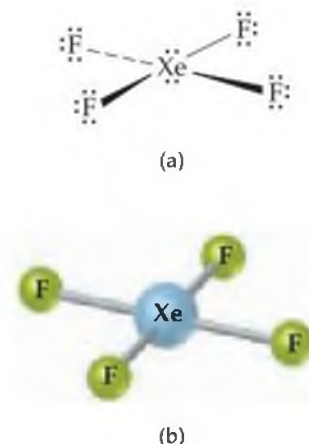
Resolución: El número total de electrones de la capa de valencia involucrado es 36 (8 del xenón y 7 de cada uno de los cuatro átomos de flúor). Esto da lugar a la estructura de Lewis de la figura 22.8(a). El Xe tiene 12 electrones en su capa de valencia, por lo que esperamos una disposición octaédrica de 6 pares de electrones. Dos de éstos son pares no enlazantes. Debido a que los pares no enlazantes requieren un mayor volumen que los pares enlazantes (Sección 9.2), es razonable esperar que estos pares no enlazantes sean opuestos entre sí. La estructura esperada es cuadrada plana, como se aprecia en la figura 22.8(b).

Comentario: La estructura determinada experimentalmente coincide con esta predicción.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Describe la geometría de dominio de electrones y la geometría molecular del XeF₂.

Respuesta: Trigonal bipiramidal, lineal.



▲ **Figura 22.8 Tetrafluoruro de xenón.** (a) Estructura de Lewis. (b) Geometría molecular.

Los otros elementos de los gases nobles forman compuestos de una manera mucho menos fácil que el xenón. Durante muchos años, sólo se conocía con certeza un compuesto binario del criptón, el KrF_2 , que se descompone en sus elementos a -10°C . Otros compuestos del criptón han sido obtenidos a temperaturas muy bajas (40 K).

22.4 GRUPO 7A: LOS HALÓGENOS

7A	9	F
	17	Cl
	35	Br
	53	I
	85	At

Los elementos del grupo 7A, los halógenos, tienen configuraciones electrónicas externas ns^2np^5 , donde n varía de 2 a 6. Los halógenos tienen afinidades electrónicas negativas grandes (Sección 7.5), y casi siempre alcanzan una configuración de gas noble ganando un electrón, lo que da como resultado un estado de oxidación de -1 . El flúor, que es el elemento más electronegativo, sólo existe en compuestos en el estado -1 . Los demás halógenos también presentan estados de oxidación positivos de hasta $+7$, en combinación con átomos más electronegativos como el O. En los estados de oxidación positivos los halógenos tienden a ser buenos agentes oxidantes que aceptan electrones con facilidad.

El cloro, bromo y yodo se encuentran como halogenuros en el agua de mar y en depósitos de sal. El flúor está presente en los minerales fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) y fluorapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$].* Sólo la fluorita es una fuente comercial importante de flúor.

Todos los isótopos del astato son radiactivos. El isótopo de vida más larga es el astato-210, el cual tiene una vida media de 8.1 horas y se desintegra principalmente mediante la captura de electrones. Debido a que el astato es muy inestable en términos de desintegración nuclear, se conoce muy poco acerca de su química.

Propiedades y preparación de los halógenos

Algunas de las propiedades de los halógenos se resumen en la tabla 22.2 ▼. La mayoría de las propiedades varían de forma regular conforme nos movemos del flúor hacia el yodo. Por ejemplo, la electronegatividad disminuye de forma continua de 4.0 en el caso del flúor hasta 2.5 en el caso del yodo.

En condiciones ordinarias los halógenos existen como moléculas diatómicas. Las moléculas se mantienen unidas en estados sólido y líquido mediante las fuerzas de dispersión de London. ∞ (Sección 11.2) Como el I_2 es la más grande y la más polarizable de las moléculas de halógenos, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de I_2 son las más fuertes. Así, la molécula de I_2 tiene el punto de fusión y de ebullición más elevado. A temperatura ambiente y 1 atm de presión, la molécula de I_2 es un sólido, la de Br_2 es un líquido y la de Cl_2 y F_2 son gases. El cloro se licua fácilmente bajo compresión a temperatura ambiente y en general se almacena y manipula en forma líquida bajo presión en recipientes de acero.

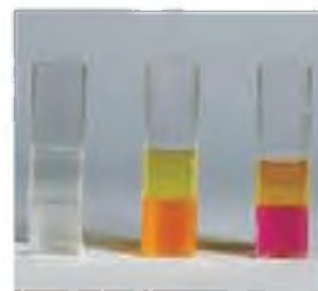
La entalpía de enlace comparativamente baja del F_2 (155 kJ/mol) explica en parte la reactividad extrema del flúor elemental. Debido a su alta reactividad, es muy difícil trabajar con F_2 . Ciertos metales, como el cobre y el níquel, pueden utilizarse para contener al F_2 , ya que sus superficies forman una capa protectora de fluoruro metálico. El cloro y los halógenos metálicos más pesados también son reactivos, aunque menos que el flúor.

TABLA 22.2 ■ Algunas propiedades de los halógenos

Propiedad	F	Cl	Br	I
Radio atómico (Å)	0.71	0.99	1.14	1.33
Radio iónico, X^- (Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1681	1251	1140	1008
Afinidad electrónica (kJ/mol)	-328	-349	-325	-295
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Entalpía de enlace sencillo $\text{X}-\text{X}$ (kJ/mol)	155	242	193	151
Potencial de reducción (V): $\frac{1}{2} \text{X}_2(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{X}^-(\text{ac})$	2.87	1.36	1.07	0.54

*Los minerales son sustancias sólidas presentes en la naturaleza. En general se conocen por sus nombres comunes en lugar de sus nombres químicos. Lo que conocemos como roca es un agregado de diferentes tipos de minerales.

Debido a sus electronegatividades altas, los halógenos tienden a ganar electrones de otras sustancias y por consiguiente actúan como agentes oxidantes. La capacidad oxidante de los halógenos, indicada por sus potenciales de reducción estándar, disminuye conforme descendemos por el grupo. Como resultado, un halógeno dado es capaz de oxidar los aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en el grupo. Por ejemplo, el Cl_2 oxidará al Br^- y al I^- , pero no al F^- , como vemos en la figura 22.9 ►.



▲ **Figura 22.9** Reacción de Cl_2 con disoluciones acuosas de NaF , NaBr y NaI . Cada disolución está en contacto con tetracloruro de carbono (CCl_4), el cual forma la capa inferior de cada recipiente. Los halógenos son más solubles en CCl_4 que en H_2O . Como el ion F^- de la disolución de NaF (izquierda) no reacciona con Cl_2 , tanto la capa acuosa como la capa de CCl_4 permanecen incoloras. El ion Br^- de la disolución de NaBr (centro) es oxidado por el Cl_2 para formar Br_2 , y se produce una capa acuosa amarilla y una capa anaranjada de CCl_4 . El ion I^- de la disolución de NaI (derecha) es oxidado en I_2 , y se produce una capa acuosa ámbar y una capa violeta de CCl_4 .

■ EJERCICIO RESUELTO 22.4 Predicción de reacciones químicas entre los halógenos

Escriba la ecuación balanceada para la reacción, si existe alguna, que ocurre entre (a) $\text{I}^- (ac)$ y $\text{Br}_2(l)$, (b) $\text{Cl}^- (ac)$ y $\text{I}_2(s)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar si ocurre una reacción cuando un halogenuro en particular y un halógeno se combinan.

Estrategia: Un halógeno dado es capaz de reducir aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en la tabla periódica. Entonces, el halógeno más pequeño (el de menor número atómico) terminará como el ion halogenuro. Si el halógeno con el número atómico más pequeño ya es el halogenuro, entonces no habrá reacción. Por lo tanto, la clave para determinar si ocurrirá una reacción consiste en localizar a los elementos en la tabla periódica.

Resolución:

(a) El Br_2 puede oxidar (eliminar electrones de) los aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en la tabla periódica. Entonces oxidará al I^-



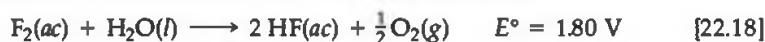
(b) El Cl^- es el anión de un halógeno que se encuentra arriba del yodo en la tabla periódica. Por lo tanto, el I_2 no puede oxidar al Cl^- ; no hay reacción.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre entre el $\text{Br}^- (ac)$ y el $\text{Cl}_2 (ac)$.

Respuesta: $2 \text{Br}^- (ac) + \text{Cl}_2 (ac) \longrightarrow \text{Br}_2 (ac) + 2 \text{Cl}^- (ac)$.

Observe en la tabla 22.2 que el potencial de reducción estándar del F_2 es excepcionalmente alto. El flúor gaseoso oxida con facilidad al agua:



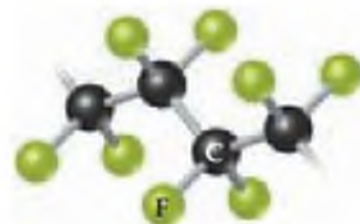
El flúor no puede prepararse por oxidación electrolítica de disoluciones acuosas de sales de fluoruro, debido a que el agua misma se oxida con más facilidad que el F^- . (Sección 20.9) En la práctica, el elemento se forma por la oxidación electrolítica de una disolución de KF en HF anhidro.

El cloro se produce principalmente por la electrólisis de cloruro de sodio fundido o acuoso, como describimos en las secciones 20.9 y 23.4. Tanto el bromo como el yodo se obtienen comercialmente de las salmueras que contienen iones halogenuros mediante su oxidación con Cl_2 .

Usos de los halógenos

El flúor es una sustancia química con importancia industrial. Por ejemplo, se utiliza para preparar fluorocarbonos, compuestos muy estables que contienen carbono y flúor que se utilizan como refrigerantes, lubricantes y plásticos. El teflón® (Figura 22.10 ►) es un fluorocarbono polimérico notable por su elevada estabilidad térmica y su falta de reactividad química.

El cloro es por mucho el halógeno con más importancia comercial. En Estados Unidos se produce cada año cerca de 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de Cl_2 . Además, la producción anual de cloruro de hidrógeno es de aproximadamente 4.0×10^9 kg (4.4 millones de toneladas). Cerca de la mitad de este cloro al final se destina a la producción de compuestos orgánicos que contienen cloro, como el cloruro de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), el cual se utiliza para fabricar plásticos de cloruro de polivinilo



▲ **Figura 22.10** Estructura del Teflón®, un polímero de fluorocarbono. Este polímero es un análogo del polietileno (Sección 12.6) en el cual los átomos de H del polietileno han sido reemplazados por átomos de F.

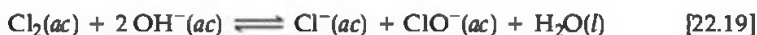


▲ **Figura 22.11** Sal yodada. La sal de mesa común que ha sido tratada con yodo, contiene 0.02% de KI en masa.



▲ **Figura 22.12** Reacción de H_2SO_4 con NaI y NaBr . (a) El yoduro de sodio se encuentra en el tubo de ensayo de la izquierda y el bromuro de sodio en el tubo de la derecha. El ácido sulfúrico se encuentra en la pipeta. (b) La adición de ácido sulfúrico a los tubos de ensayo ocasiona la oxidación del yoduro de sodio para producir el yoduro más oscuro que se muestra en el tubo de la izquierda. El bromuro de sodio se oxida y se forma el bromuro de color café amarillento del tubo de la derecha. Cuando está más concentrado, el bromo tiene un color café rojizo.

(PVC). ∞ (Sección 12.6) Gran parte del resto se utiliza como agente blanqueador en las industrias papelería y textil. Cuando el Cl_2 se disuelve en una base diluida fría, se desproporciona en Cl^- e hipoclorito, ClO^- .

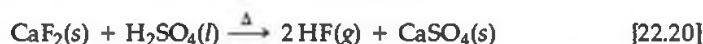


El hipoclorito de sodio (NaClO) es el componente activo de muchos blanqueadores líquidos. El cloro también se utiliza en el tratamiento de agua para oxidar y, por consiguiente, destruir las bacterias. ∞ (Sección 18.6)

Un uso común del yodo es como KI en la sal de mesa. La sal yodatada (Figura 22.11 ◀) proporciona la pequeña cantidad de yodo necesaria en nuestra dieta; es esencial para la formación de tiroxina, una hormona secretada por la glándula tiroides. La falta de yodo en la dieta da como resultado un crecimiento de la glándula tiroides, una condición conocida como *bocio*.

Los halogenuros de hidrógeno

Todos los halógenos forman moléculas diatómicas estables con el hidrógeno. Las disoluciones acuosas de HCl , HBr y HI son ácidos fuertes. Los halogenuros de hidrógeno pueden formarse por la reacción directa de los elementos. Sin embargo, la forma más importante para prepararlos es mediante la reacción de una sal del halogenuro con un ácido fuerte no volátil. Tanto el HF como el HCl se preparan de esta forma mediante la reacción de una sal económica y muy accesible con ácido sulfúrico concentrado, como ilustra la siguiente ecuación:



Ni el HBr ni el HI pueden prepararse mediante reacciones análogas de sales con H_2SO_4 , debido a que este ácido oxida al Br^- y al I^- (Figura 22.12 ◀). Esta diferencia de reactividad refleja la mayor facilidad de oxidación del Br^- y I^- con respecto al F^- y Cl^- . Estas oxidaciones indeseables se evitan utilizando un ácido no volátil, como el H_3PO_4 , que es un agente oxidante más débil que el H_2SO_4 .

■ EJERCICIO RESUELTO 22.5 Cómo escribir una ecuación química balanceada

Escriba una ecuación balanceada para la formación de bromuro de hidrógeno gaseoso a partir de la reacción de bromuro de sodio sólido con ácido fosfórico.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide que escribamos una ecuación balanceada para la reacción entre NaBr y H_3PO_4 para formar HBr y otro producto.

Estrategia: Como en la ecuación 22.20, tiene lugar una reacción de metátesis. ∞ (Sección 4.2) Supongamos que sólo uno de los hidrógenos del H_3PO_4 reacciona (el número real depende de las condiciones de la reacción). Entonces, el ion H_2PO_4^- restante se asociará con el ion Na^+ como NaH_2PO_4 entre los productos de la ecuación.

Resolución: La ecuación balanceada es

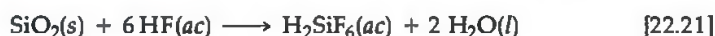


■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la preparación de HI a partir de NaI y H_3PO_4 .

Respuesta: $\text{NaI}(s) + \text{H}_3\text{PO}_4(l) \longrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4(s) + \text{HI}(g)$.

Cuando los halogenuros de hidrógeno se disuelven en agua, forman disoluciones de ácidos halohídricos. Estas disoluciones presentan las propiedades características de los ácidos, como reacciones con metales activos para producir hidrógeno gaseoso. ∞ (Sección 4.4) El ácido fluorhídrico también reacciona fácilmente con sílice (SiO_2) y con silicatos para formar ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6):



El vidrio consiste principalmente de estructuras de silicato (Sección 22.10) y estas reacciones permiten grabar o escarchar al vidrio (Figura 22.13 ▶).

Compuestos interhalógenos

Debido a que los halógenos existen como moléculas diatómicas, existen moléculas diatómicas de dos halógenos distintos. Estos compuestos son los ejemplos más sencillos de **interhalógenos**, compuestos como el ClF y IF_5 , formados por dos halógenos diferentes.

Con una excepción, los compuestos interhalógenos superiores tienen un átomo central de Cl, Br o I rodeado por 3, 5 o 7 átomos de flúor. El gran tamaño del átomo de yodo permite la formación de IF_3 , IF_5 y IF_7 , donde el estado de oxidación del I es +3, +5 y +7, respectivamente. En el caso de los átomos de bromo y cloro que son más pequeños, sólo se forman compuestos con 3 o 5 átomos de flúor. Los únicos compuestos interhalógenos superiores que no tienen átomos externos de F son el ICl_3 y el ICl_5 ; el gran tamaño del átomo de I puede dar cabida a cinco átomos de Cl, mientras que el Br no es lo suficientemente grande para permitir que incluso el BrCl_3 se forme. Todos los compuestos interhalógenos son agentes oxidantes poderosos.

Oxiácidos y oxianiones

La tabla 22.3  resume las fórmulas de los oxiácidos formados con halógenos que se conocen y la forma de nombrarlos.*  (Sección 2.8) Las fuerzas de acidez de los oxiácidos aumentan cuando aumenta el estado de oxidación del átomo del halógeno central.  (Sección 16.10) Todos los oxiácidos son agentes oxidantes fuertes. Los oxianiones, los cuales se forman al eliminar H^+ a los oxiácidos, por lo general son más estables que los oxiácidos. Las sales de hipoclorito se utilizan como blanqueadores y desinfectantes, debido a las capacidades de oxidación poderosas del ion ClO^- . El clorito de sodio se utiliza como agente blanqueador. Asimismo las sales clorato son muy reactivas. Por ejemplo, el clorato de potasio se utiliza para fabricar cerillos y fuegos artificiales.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que fuera el agente oxidante más fuerte, NaBrO_3 o NaClO_3 ?

El ácido perclórico y sus sales son los más estables de los oxiácidos y oxianiones. Las disoluciones diluidas de ácido perclórico son muy seguras y muchas sales de perclorato son estables, excepto cuando se calientan con materiales orgánicos. Cuando se calientan, los percloratos pueden volverse oxidantes vigorosos e incluso violentos. Por lo tanto, debe tenerse mucha precaución cuando se manejen estas sustancias, y es crucial evitar el contacto entre los percloratos y materiales que se oxidan con facilidad, como los metales activos y los compuestos orgánicos combustibles. El uso de perclorato de amonio (NH_4ClO_4) como oxidante en los cohetes impulsores del transbordador espacial demuestra el poder oxidante de los percloratos. El propelente sólido contiene una mezcla de NH_4ClO_4 y aluminio en polvo, el agente reductor. Cada lanzamiento del transbordador requiere aproximadamente 6×10^5 kg (700 toneladas) de NH_4ClO_4 (Figura 22.14 .

TABLA 22.3 ■ Oxiácidos estables de los halógenos

Estado de oxidación del halógeno	Fórmula del ácido			Nombre del ácido
	Cl	Br	I	
+1	HClO	HBrO	HIO	Ácido hipohaloso
+3	HClO_2	—	—	Ácido haloso
+5	HClO_3	HBrO_3	HIO_3	Ácido hálco
+7	HClO_4	HBrO_4	HIO_4 , H_5IO_6	Ácido perhálco

*El flúor forma un oxiácido, HOF . Debido a que la electronegatividad del flúor es mayor que la del oxígeno, en este compuesto debemos considerar que el flúor se encuentra en un estado de oxidación de -1 y que el oxígeno está en un estado de oxidación 0.



▲ Figura 22.13 Vidrio grabado o escarchado. Los diseños como éste se producen primero recubriendo el vidrio con cera y después quitándola sólo en las áreas por grabar. Cuando se trata con ácido fluorhídrico, las áreas del vidrio expuestas son atacadas y se produce el efecto de grabado.



▲ Figura 22.14 Lanzamiento de un transbordador espacial desde el Centro Espacial Kennedy.

Desde la década de 1950 tanto la NASA como el Pentágono han utilizado perclorato de amonio, NH_4ClO_4 , como combustible de cohetes. El resultado es que en muchas regiones de Estados Unidos se han encontrado trazas del ion perclorato en el agua subterránea, con niveles que van de 4 a 100 ppb.

El perclorato es conocido por suprimir los niveles hormonales humanos, actuando en la glándula tiroides. Sin embargo, existe controversia sobre si las cantidades encontradas en el agua potable son lo suficientemente elevadas para ocasionar problemas de salud. La Agencia de Protección al Ambiente hoy en día establece que no es probable que una dosis de 0.007 mg por kg de peso corporal por día ocasione efectos adversos para la salud en

los humanos. En el caso de una persona de 70 kg (154 lb) que bebe 2 L de agua por día, las cantidades de concentración son de 25 ppb. California ha propuesto establecer un estándar de 6 ppb.

Eliminar el ion perclorato de los suministros de agua no es proceso fácil. Aunque el perclorato es un agente oxidante, el ion ClO_4^- es muy estable en disolución acuosa. Una vía prometedora es emplear la reducción biológica, utilizando microorganismos. Mientras las investigaciones continúan con el fin de reducir los niveles de perclorato del agua potable, las agencias del gobierno federal de Estados Unidos continúan analizando el nivel que es seguro.

Ejercicios relacionados: 22.39, 22.40, 22.101.



▲ **Figura 22.15 Joseph Priestley (1733-1804).** Priestley se interesó en la química a la edad de 39 años. Él vivía a un lado de una cervecería, en la que podía obtener dióxido de carbono, por lo que sus estudios primero se enfocaron en este gas y después se extendieron a otros gases. Debido a que se sospechaba que era simpatizante de las revoluciones estadounidense y francesa, su iglesia, su casa y su laboratorio en Birmingham, Inglaterra, fueron incendiados por una multitud en 1791. Priestley tuvo que huir de incógnito. Al final, emigró a Estados Unidos en 1794, en donde vivió el resto de su vida en relativo aislamiento en Pensilvania.

22.5 EL OXÍGENO

A mediados del siglo XVII, los científicos reconocieron que el aire contenía un componente asociado con la combustión y la respiración. Sin embargo, dicho componente no se obtuvo hasta 1774, cuando Joseph Priestley (Figura 22.15 ◀) descubrió el oxígeno. Posteriormente Lavoisier nombró al elemento *oxígeno*, que significa “formador de ácidos”.

El oxígeno se encuentra en combinación con otros elementos en una gran variedad de compuestos. De hecho, el oxígeno es el elemento más abundante en masa tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano. Es el agente oxidante para el metabolismo de nuestros alimentos y es crucial para la vida humana.

Propiedades del oxígeno

El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3 . Cuando hablamos de oxígeno molecular o sólo oxígeno, en general se entiende que hablamos de *dioxígeno* (O_2), la forma normal del elemento; al O_3 se le conoce como *ozono*.

A temperatura ambiente el dioxígeno es un gas incoloro e inodoro. Se condensa para formar líquido a -183°C y se congela a -218°C . Sólo es ligeramente soluble en agua (0.04 g/L o 0.001 M a 25°C), pero su presencia en el agua es esencial para la vida marina.

La configuración electrónica del átomo de oxígeno es $[\text{He}]2s^22p^4$. Entonces, el oxígeno puede completar su octeto de electrones aceptando dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}), o compartiendo dos electrones. En sus compuestos covalentes tiende a formar dos enlaces: ya sea dos enlaces sencillos, como en el H_2O , o un enlace doble, como en el formaldehído ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$). La molécula misma de O_2 contiene un enlace doble. ∞ (Sección 9.8)

El enlace del O_2 es muy fuerte (la entalpía de enlace es 495 kJ/mol). El oxígeno también forma enlaces fuertes con muchos otros elementos. Como consecuencia, muchos compuestos que contienen oxígeno son termodinámicamente más estables que el O_2 . Sin embargo, en ausencia de un catalizador, la mayoría de las reacciones del O_2 tienen energías de activación altas y por lo tanto necesitan temperaturas elevadas para avanzar a una velocidad adecuada. No obstante, una vez que comienza una reacción lo suficientemente exotérmica, puede acelerar con rapidez y producir una reacción con violencia explosiva.

Preparación del oxígeno

Casi todo el oxígeno comercial se obtiene del aire. El punto de ebullición normal del O_2 es -183°C , mientras que el del N_2 , el otro componente principal del aire, es -196°C . Entonces, cuando el aire se licua y después se le calienta, el N_2 hierve y deja O_2 líquido contaminado principalmente por pequeñas cantidades de N_2 y Ar.

En el laboratorio podemos obtener O_2 calentando peróxido de hidrógeno acuoso o clorato de potasio sólido ($KClO_3$):



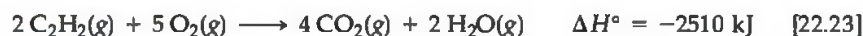
El dióxido de manganeso (MnO_2) cataliza ambas reacciones.

Gran parte del O_2 de la atmósfera se repone mediante el proceso de fotosíntesis, en el que las plantas verdes utilizan la energía solar para generar O_2 a partir del CO_2 atmosférico. Por lo tanto, la fotosíntesis regenera el O_2 y consume CO_2 .

Usos del oxígeno

El oxígeno es una de las sustancias químicas industriales más utilizadas, clasificado sólo después del ácido sulfúrico (H_2SO_4) y del nitrógeno (N_2). En Estados Unidos se utilizan aproximadamente 3×10^{10} kg (30 millones de toneladas) de O_2 por año. El oxígeno puede transportarse y almacenarse como líquido o en recipientes de acero como gas comprimido. Sin embargo, alrededor de 70% del O_2 producido se genera donde se necesita.

El oxígeno es por mucho el agente oxidante más utilizado. Más de la mitad del O_2 producido se utiliza en la industria del acero, principalmente para eliminar las impurezas del acero. También se utiliza para blanquear pulpa y papel (la oxidación de compuestos coloridos con frecuencia genera productos incoloros). En medicina, el oxígeno ayuda a superar las dificultades respiratorias. También se utiliza junto con el acetileno (C_2H_2) en soldadura de oxiacetileno (Figura 22.16 ►). La reacción entre el C_2H_2 y el O_2 es altamente exotérmica y produce temperaturas superiores a los 3000 °C:



Ozono

El ozono es un gas tóxico de color azul pálido con un marcado olor irritante. La mayoría de las personas pueden detectar alrededor de 0.01 ppm en el aire. La exposición a concentraciones de 0.1 a 1 ppm produce dolor de cabeza, ardor en los ojos e irritación de las vías respiratorias.

La estructura de la molécula de O_3 aparece en la figura 22.17 ►. La molécula tiene un enlace π deslocalizado sobre los tres átomos de oxígeno. (Sección 8.6) La molécula se disocia con facilidad para formar átomos de oxígeno reactivos:



El ozono es un agente oxidante más fuerte que el dióxígeno. El ozono forma óxidos con muchos elementos bajo condiciones donde el O_2 no reaccionaría; de hecho, oxida todos los metales comunes, excepto el oro y platino.

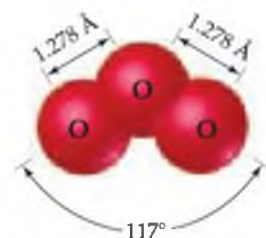
El ozono puede prepararse al pasar electricidad a través de O_2 seco en un aparato de paso de flujo. La descarga eléctrica ocasiona la ruptura del enlace de O_2 y da como resultado reacciones como las descritas en la sección 18.3.



El ozono no puede almacenarse durante mucho tiempo, excepto a temperatura baja, ya que se descompone rápidamente en O_2 . La descomposición es catalizada por ciertos materiales, como Ag, Pt y Pd, y muchos óxidos de metales de transición.



▲ **Figura 22.16** Soldadura con un soplete de oxiacetileno. El calor de combustión del acetileno es excepcionalmente elevado, por lo cual se alcanza una temperatura de flama muy elevada.



▲ **Figura 22.17** Estructura de la molécula de ozono.

■ EJERCICIO RESUELTO 22.6 | Cálculo de una constante de equilibrio

A partir del ΔG_f° del ozono que aparece en el apéndice C, calcule la constante de equilibrio, K , para la ecuación 22.25 a 298.0 K, suponiendo que no hay entrada eléctrica.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la constante de equilibrio para la formación de O_3 a partir de O_2 (Ecuación 22.25), dados la temperatura y el ΔG_f° .

Estrategia: La relación entre el cambio de energía libre estándar, ΔG_f° , para una reacción y la constante de equilibrio de la reacción se presentó en la sección 19.7, ecuación 19.17.

Resolución: Del apéndice C tenemos $\Delta G_f^\circ(\text{O}_3) = 163.4 \text{ kJ/mol}$
 Entonces, para la ecuación 22.25, $\Delta G^\circ = (2 \text{ mol O}_3)(163.4 \text{ kJ/mol O}_3) = 326.8 \text{ kJ}$
 A partir de la ecuación 19.17 tenemos $\Delta G^\circ = -RT \ln K$
 Así, $\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-326.8 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.0 \text{ K})} = -131.9$
 $K = e^{-131.9} = 5 \times 10^{-58}$

Comentario: A pesar de la constante de equilibrio desfavorable, el ozono puede obtenerse a partir del O_2 , como explicamos en el texto anterior. La energía libre de formación desfavorable es superada por la energía de la descarga eléctrica, y el O_3 se elimina antes de que ocurra la reacción inversa, por lo que resulta una mezcla que no está en equilibrio.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del apéndice C, calcule el ΔG° y la constante de equilibrio (K) para la ecuación 22.24 a 298.0 K.

Respuesta: $\Delta G^\circ = 66.7 \text{ kJ}$, $K = 2 \times 10^{-12}$.

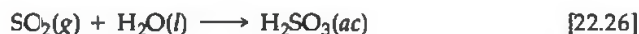
En ocasiones el ozono se utiliza para tratar el agua de uso doméstico en lugar de cloro. Al igual que el Cl_2 , mata las bacterias y oxida los compuestos orgánicos. Sin embargo, el uso más importante del ozono está en la preparación de medicamentos, lubricantes sintéticos y otros compuestos orgánicos comercialmente útiles, en donde el O_3 se utiliza para romper enlaces dobles carbono-carbono.

El ozono es un componente importante de la atmósfera superior, en donde filtra la radiación ultravioleta. De esta forma el ozono protege a la Tierra de los efectos de estos rayos de alta energía. Por esta razón, el adelgazamiento de la capa estratosférica de ozono es una preocupación científica importante. (Sección 18.3) Sin embargo, en la atmósfera inferior el ozono es considerado un contaminante del aire; es el principal componente del smog. (Sección 18.4) Debido a su poder oxidante, el ozono daña a los sistemas vivos y materiales estructurales, especialmente al caucho.

Óxidos

La electronegatividad del oxígeno sólo es menor que la del flúor. Como resultado, el oxígeno presenta estados de oxidación negativos en todos los compuestos, excepto con los del flúor, OF_2 y O_2F_2 . El estado de oxidación -2 es por mucho el más común. Los compuestos en este estado de oxidación se conocen como *óxidos*.

Los no metales forman óxidos covalentes. La mayoría de estos óxidos son moléculas sencillas con puntos de fusión y ebullición bajos. Sin embargo, el SiO_2 y el B_2O_3 tienen estructuras poliméricas. (Secciones 22.10 y 22.11) La mayoría de los óxidos no metálicos se combinan con agua para producir oxiácidos. Por ejemplo, el dióxido de azufre (SO_2) se disuelve en agua para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3):



Esta reacción y la del SO_3 con H_2O para formar H_2SO_4 son las principales responsables de la lluvia ácida. (Sección 18.4) La reacción análoga de CO_2 con H_2O para formar ácido carbónico (H_2CO_3) ocasiona la acidez del agua carbonatada.

Los óxidos que reaccionan con agua para formar ácidos se conocen como **anhídridos ácidos** (anhídrido significa “sin agua”) u **óxidos ácidos**. Algunos óxidos no metálicos, en especial aquellos con el no metal en un estado de oxidación bajo, como el N_2O , NO y CO , no reaccionan con agua y no son anhídridos ácidos.

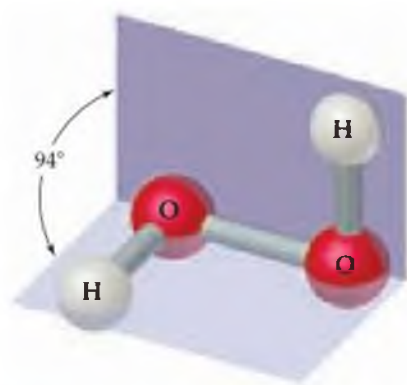


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ácido se produce por la reacción de I_2O_5 con agua?



▲ **Figura 22.19** Aparato de respiración autosuficiente. La fuente de oxígeno de este aparato, utilizado por los bomberos y rescatistas, es la reacción entre el superóxido de potasio (KO_2) y el agua del aliento.



▲ **Figura 22.20** Estructura molecular del peróxido de hidrógeno. Observe que los átomos de H_2O_2 no se encuentran en un solo plano.

TABLA 22.4 ■ Carácter ácido-básico de los óxidos de cromo

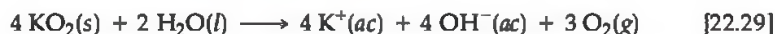
Óxido	Estado de oxidación del Cr	Naturaleza del óxido
CrO	+2	Básico
Cr_2O_3	+3	Anfótero
CrO_3	+6	Ácido

Se dice que los óxidos que presentan caracteres tanto ácido como básico son *anfóteros*. ∞ (Sección 17.5) Si un metal forma más de un óxido, el carácter básico del óxido disminuye conforme aumenta el estado de oxidación del metal, como ilustra la tabla 22.4 ▲.

Peróxidos y superóxidos

Los compuestos que contienen enlaces $\text{O}-\text{O}$ y oxígeno en un estado de oxidación de -1 se conocen como *peróxidos*. El oxígeno tiene un estado de oxidación de $-\frac{1}{2}$ en el O_2^{2-} , el cual se conoce como ion *superóxido*. Los metales más activos (K, Rb y Cs) reaccionan con O_2 para formar superóxidos (KO_2 , RbO_2 y CsO_2). Sus elementos cercanos activos en la tabla periódica (Na, Ca, Sr y Ba) reaccionan con O_2 y producen peróxidos (Na_2O_2 , CaO_2 , SrO_2 y BaO_2). Los metales menos activos y los no metales producen óxidos normales. ∞ (Sección 7.6)

Cuando los superóxidos se disuelven en agua, se produce O_2 :



Derivado de esta reacción, el superóxido de potasio (KO_2) se utiliza como una fuente de oxígeno en las máscaras que utilizan los rescatistas (Figura 22.19 ◀). La humedad del aliento ocasiona que el compuesto se descomponga para formar O_2 y KOH . El KOH formado elimina el CO_2 del aliento exhalado:



El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el peróxido más común y más importante a nivel comercial. La estructura del H_2O_2 aparece en la figura 22.20 ◀. El peróxido de hidrógeno puro es un líquido pegajoso, transparente y que tiene un punto de fusión de -0.4°C . El peróxido de hidrógeno concentrado es una sustancia peligrosamente reactiva, debido a que su descomposición para formar agua y oxígeno gaseoso es muy exotérmica.



Ésta es una **reacción de desproporción**, una en la que un elemento se oxida y se reduce simultáneamente. El número de oxidación del oxígeno va de -1 a -2 y 0 .

El peróxido de hidrógeno se comercializa como un reactivo químico en disoluciones acuosas de hasta 30% en masa. Una disolución que contiene aproximadamente el 3% de H_2O_2 en masa se vende en farmacias y se utiliza como antiséptico suave. Las disoluciones un poco más concentradas se emplean para blanquear telas.

El ion peróxido también es un producto secundario del metabolismo que resulta de la reducción de oxígeno molecular (O_2). El cuerpo elimina esta especie reactiva con enzimas como la peroxidasa y la catalasa.

6A	
8	O
16	S
34	Se
52	Te
84	Po

22.6 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 6A: S, Se, Te Y Po

Además del oxígeno, los demás elementos del grupo 6A son azufre, selenio, telurio y polonio. En esta sección estudiaremos las propiedades del grupo en conjunto y luego analizaremos la química del azufre, el selenio y el telurio. No diremos mucho acerca del polonio, el cual no tiene isótopos estables y se encuentra sólo en cantidades minúsculas en minerales que contienen radio.

TABLA 22.5 ■ Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Propiedad	O	S	Se	Te
Radio atómico (Å)	0.73	1.04	1.17	1.43
Radio iónico, X^{2-} (Å)	1.40	1.84	1.98	2.21
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1314	1000	941	869
Afinidad electrónica (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1
Entalpía de enlace sencillo, $X-X$ (kJ/mol)	146*	266	172	126
Potencial de reducción a H_2X en disolución ácida (V)	1.23	0.14	-0.40	-0.72

*Basada en la energía de enlace $O-O$ del H_2O_2 .

Características generales de los elementos del grupo 6A

Los elementos del grupo 6A poseen la configuración electrónica externa general ns^2np^4 , donde n tiene valores que van de 2 a 6. Por lo tanto, estos elementos pueden alcanzar la configuración electrónica de un gas noble mediante la adición de dos electrones, lo cual da como resultado un estado de oxidación de -2 . Sin embargo, con excepción del oxígeno, los elementos del grupo 6A también se encuentran comúnmente en estados de oxidación positivos de hasta $6+$, y pueden tener capas de valencia expandidas. Entonces, existen compuestos tales como SF_6 , SeF_6 y TeF_6 , en los cuales el átomo central está en el estado de oxidación $+6$ con más de un octeto de electrones de valencia.

La tabla 22.5 resume algunas de las propiedades más importantes de los átomos de los elementos del grupo 6A. En casi todas las propiedades mencionadas en la tabla 22.5, vemos una variación regular como una función del aumento del número atómico. Por ejemplo, los radios atómico e iónico aumentan y las energías de ionización disminuyen, como se esperaba, conforme descendemos en el grupo o familia.

Presencia en la naturaleza y preparación de S, Se y Te

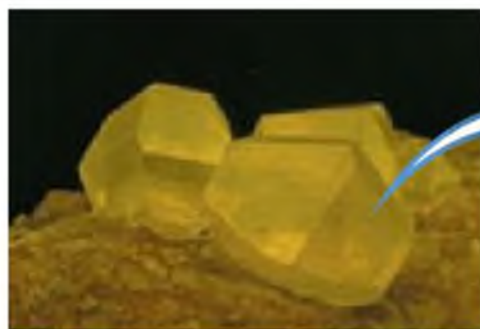
Los grandes depósitos subterráneos son las fuentes principales de azufre elemental. El azufre también está muy presente en forma de sulfuros y sulfatos. Su presencia como componente menor del carbón y el petróleo representa un problema importante. La combustión de estos combustibles "sucios" genera gran contaminación por óxidos de azufre. ∞ (Sección 18.4) Se han hecho muchos esfuerzos para eliminar este azufre, y estos esfuerzos han aumentado la disponibilidad del azufre. La venta de este azufre ayuda a compensar parcialmente los costos de los procesos y el equipo para la desulfuración.

El selenio y el telurio están presentes en los minerales raros como Cu_2Se , $PbSe$, Cu_2Te y $PbTe$. También se presentan en menores cantidades en menas de sulfuros de cobre, hierro, níquel y plomo.

Propiedades y usos del azufre, selenio y telurio

Como generalmente lo encontramos, el azufre es amarillo, insípido y casi inodoro. Es insoluble en agua y existe en diversas formas alotrópicas. La forma termodinámicamente estable a temperatura ambiente es el azufre rómbico

que consiste en anillos plegados S_8 , como muestra la figura 22.21. Cuando se calienta por arriba de su punto de fusión ($113^\circ C$), el azufre experimenta una variedad de cambios. El azufre fundido primero contiene moléculas S_8 y es un fluido



(a)

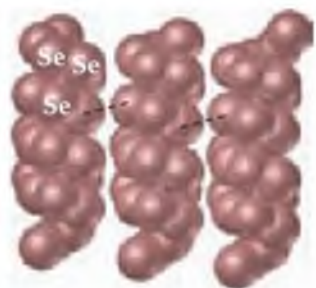


(b)

▼ **Figura 22.21 Azufre elemental.** Forma común cristalina amarilla del azufre rómbico, S_8 , la cual consiste en anillos plegados de ocho miembros de átomos de S.



▲ **Figura 22.22 Calentamiento del azufre.** Cuando el azufre se calienta por arriba de su punto de fusión ($113\text{ }^{\circ}\text{C}$) se vuelve oscuro y viscoso. Aquí el líquido aparece cayendo en agua fría, donde se solidifica de nuevo.



▲ **Figura 22.23 Parte de la estructura del selenio cristalino.** Las líneas punteadas representan las interacciones de enlace débiles entre los átomos de cadenas adyacentes. El telurio tiene la misma estructura.



▲ **Figura 22.24 Pirita de hierro (FeS_2).** Esta sustancia también se conoce como el oro de los tontos, ya que su color ha hecho creer a muchos que se trataba de oro. Éste es mucho más denso y blando que la pirita de hierro.

debido a que los anillos se deslizan con facilidad unos sobre otros. Al calentar más este líquido de color paja, ocasiona que se rompan los anillos; los fragmentos después se unen para formar moléculas muy largas que pueden llegar a enredarse. Como consecuencia el azufre se vuelve muy viscoso. Este cambio se nota por el cambio de color a café rojizo oscuro (Figura 22.22 ◀). Si se sigue calentando las cadenas se rompen y la viscosidad disminuye de nuevo.

En Estados Unidos casi los 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de azufre producido al año se utilizan para producir ácido sulfúrico. El azufre también se utiliza para vulcanizar el caucho, un proceso que lo hace más resistente introduciendo enlaces cruzados entre las cadenas de polímeros. (Sección 12.6)

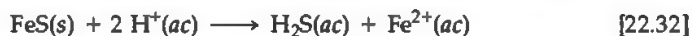
Los alótropos más estables del selenio y el telurio son sustancias cristalinas que contienen cadenas helicoidales de átomos, como ilustra la figura 22.23 ◀. Cada átomo de la cadena se encuentra cerca de los átomos de cadenas adyacentes y parece como si compartieran pares de electrones entre éstos.

La conductividad eléctrica del selenio es muy baja en la oscuridad, pero aumenta en gran medida cuando se expone a la luz. Esta propiedad del elemento se utiliza en celdas fotoeléctricas y fotómetros. Las fotocopiadoras también dependen de la fotoconductividad del selenio. Una máquina fotocopiadora contiene una banda o tambor recubierto con una película de selenio. Este tambor se carga electrostáticamente y después se expone a la luz que refleja la imagen que se fotocopia. La carga eléctrica se extrae del selenio en las partes que se han vuelto conductoras por la exposición a la luz. Un polvo negro (el tóner) se adhiere sólo a las áreas que permanecen con carga. La fotocopia se realiza cuando el tóner se transfiere a una hoja de papel común, la cual se calienta para fusionar el tóner al papel.

Sulfuros

El azufre forma compuestos mediante la combinación directa con muchos elementos. Cuando el elemento es menos electronegativo que el azufre, se forman *sulfuros*, los cuales contienen S^{2-} . Por ejemplo, el sulfuro de hierro(II), FeS , se forma mediante la combinación directa de hierro y azufre. Muchos elementos metálicos se encuentran en forma de menas de sulfuros, como el PbS (galena) y HgS (cinabrio). Una serie de menas relacionadas que contienen el ion disulfuro, S_2^{2-} (análogo al ion peróxido), se conocen como *piritas*. La pirita de hierro, FeS_2 , se presenta en forma de cristales cúbicos de color amarillo dorado (Figura 22.24 ◀). Debido a que en ocasiones los mineros lo han confundido con el oro, a la pirita de hierro con frecuencia se le llama el oro de los tontos.

Uno de los sulfuros más importantes es el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Esta sustancia no se produce normalmente por la unión directa de los elementos, ya que es inestable a temperaturas elevadas y se descompone en los elementos. Por lo general se prepara mediante la acción de ácido diluido sobre sulfuro de hierro(II).



Una de las propiedades del sulfuro de hidrógeno que se reconoce con más facilidad es su olor; el H_2S es en gran medida el responsable del olor desagradable de los huevos podridos. En realidad, el sulfuro de hidrógeno es muy tóxico. Por fortuna, nuestra nariz es capaz de detectar el H_2S en concentraciones extremadamente bajas que no son tóxicas. Una molécula orgánica que contiene azufre, como la del sulfuro de dimetilo, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, la cual tiene un olor similar y puede detectarse mediante el olfato en un nivel de una parte por trillón, se añade al gas natural como una medida de seguridad para darle un olor perceptible.

Óxidos, oxiácidos y oxianiones de azufre

El dióxido de azufre se forma cuando el azufre se quema en aire; tiene un olor asfixiante y es tóxico. El gas es particularmente tóxico para organismos inferiores, como los hongos, por lo que se utiliza para esterilizar frutas secas y vino. A 1 atm de presión y temperatura ambiente, el SO_2 se disuelve en agua para producir una disolución con una concentración aproximada de 1.6 M. La disolución de SO_2 es ácida y la describimos como ácido sulfuroso (H_2SO_3).

Las sales de SO_3^{2-} (sulfitos) y HSO_3^- (sulfitos ácidos, hidrogenosulfitos o bisulfitos) son muy conocidas. Pequeñas cantidades de Na_2SO_3 o NaHSO_3 se utilizan como aditivos de alimentos para prevenir su descomposición por la acción de

las bacterias. Debido a que algunas personas son muy alérgicas a los sulfitos, todos los productos alimenticios que los contienen ahora deben llevar una etiqueta de advertencia que revele su presencia.

Aunque la combustión del azufre en aire produce principalmente SO_2 , también se forman pequeñas cantidades de SO_3 . La reacción produce sobre todo SO_2 debido a que la barrera de la energía de activación para una oxidación mayor a SO_3 es demasiado elevada, a menos que la reacción sea catalizada. El trióxido de azufre tiene gran importancia comercial ya que es el anhídrido del ácido sulfúrico. Durante la producción de ácido sulfúrico, primero se obtiene SO_2 al quemar azufre. Después el SO_2 se oxida a SO_3 mediante un catalizador como el V_2O_5 o platino. El SO_3 se disuelve en H_2SO_4 debido a que no se disuelve con rapidez en agua, y después el $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ que se forma en esta reacción, llamado ácido piro-sulfúrico, se agrega al agua para formar H_2SO_4 :



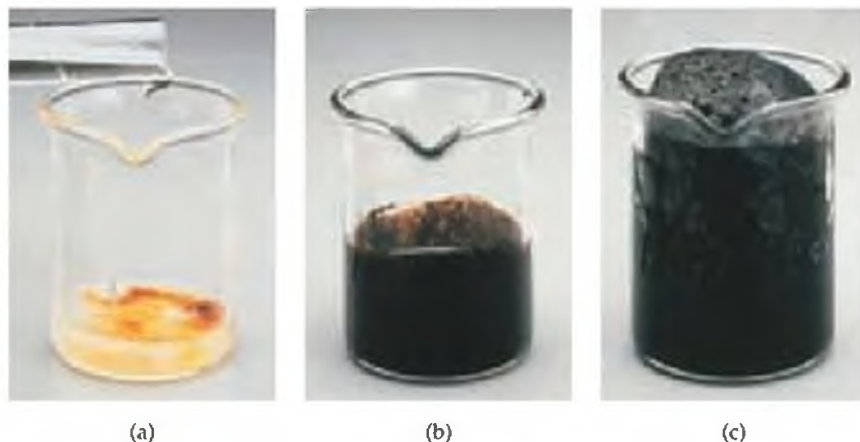
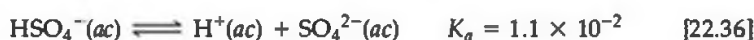
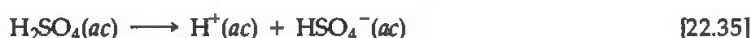
PIÉNSELO UN POCO

¿La ecuación 22.34 es un ejemplo de una reacción de oxidación-reducción?

El ácido sulfúrico comercial es 98% de H_2SO_4 . Es un líquido aceitoso, denso e incoloro que hierve a 340°C . Este ácido tiene muchas propiedades útiles: es un ácido fuerte, un buen agente deshidratante y un agente oxidante moderadamente bueno. La figura 22.25 $\blacktriangledown$ muestra su capacidad deshidratante.

Cada año, la producción de ácido sulfúrico es más grande que la de cualquier otro producto químico en Estados Unidos. En este país se producen anualmente alrededor de 4×10^{10} kg (40 millones de toneladas). El ácido sulfúrico se utiliza de alguna forma en casi todos los procesos de manufactura. Como consecuencia, su consumo se considera una medida de la actividad industrial.

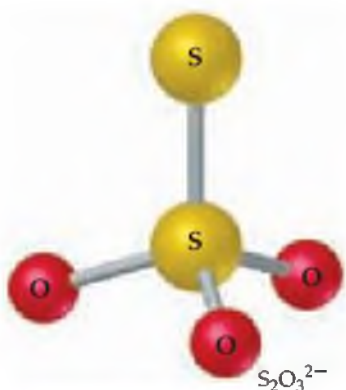
El ácido sulfúrico es un ácido fuerte, pero sólo el primer hidrógeno se ioniza por completo en disolución acuosa:



▲ Figura 22.25 Una reacción de deshidratación. La sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) es un carbohidrato que contiene dos átomos de H por cada átomo de O. (a) El vaso de precipitados contiene sacarosa sólida (azúcar de mesa) en un principio blanca. Al agregar ácido sulfúrico concentrado, el cual es un agente deshidratante excelente, se elimina el H_2O de la sacarosa. (b y c) El producto de la deshidratación es carbono, la masa negra que queda al final de la reacción.



(a)



(b)

▲ **Figura 22.26 Estructuras de iones sulfato.** (a) El ion sulfato (SO_4^{2-}) y (b) el ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Por consiguiente, el ácido sulfúrico forma dos series de compuestos: los sulfatos y los bisulfatos (o sulfatos ácidos o hidrogenosulfatos). Las sales de bisulfatos son componentes comunes de los “ácidos secos” que se utilizan para ajustar el pH de las albercas y *jacuzzis*; también son componentes de muchos limpiadores de retretes.

El ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) está relacionado con el ion sulfato y se forma hirviendo una disolución alcalina de SO_3^{2-} con azufre elemental.



El término *tio* indica la sustitución de oxígeno por azufre. Las estructuras de los iones sulfato y tiosulfato se comparan en la figura 22.26 ◀.

22.7 EL NITRÓGENO

El nitrógeno fue descubierto en 1772 por el botánico escocés Daniel Rutherford. Descubrió que cuando un ratón era encerrado en un recipiente sellado, el animal consumía rápidamente el componente del aire (oxígeno) que es vital para sobrevivir y moría. Cuando el “aire fijo” (CO_2) era eliminado del recipiente, quedaba un “aire nocivo” que no podía mantener la combustión o la vida. Ahora conocemos a ese gas como nitrógeno.

El nitrógeno constituye el 78% en volumen de la atmósfera terrestre y se presenta como moléculas de N_2 . Aunque el nitrógeno es un elemento clave para los organismos vivos, los compuestos de nitrógeno no abundan en la corteza terrestre. Los principales depósitos naturales de compuestos de nitrógeno son los de KNO_3 (salitre) en India y los de NaNO_3 (salitre chileno) en Chile y otras regiones desérticas de Sudamérica.

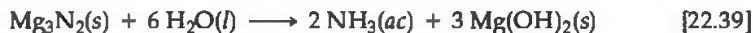
Propiedades del nitrógeno

El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido compuesto por moléculas de N_2 . Su punto de fusión es -210°C y su punto de ebullición normal es -196°C .

La molécula de N_2 es muy poco reactiva debido al fuerte enlace triple entre los átomos de nitrógeno (la entalpía del enlace $\text{N}\equiv\text{N}$ es 941 kJ/mol , casi el doble de la del enlace en el O_2 ; vea la tabla 8.4). Cuando las sustancias arden en el aire, por lo regular reaccionan con O_2 pero no con N_2 . Sin embargo, cuando el magnesio arde en el aire también reacciona con N_2 para formar nitruro de magnesio (Mg_3N_2). Una reacción similar ocurre con el litio para formar Li_3N .



El ion nitruro es una base fuerte de Brønsted-Lowry. Éste reacciona con agua para formar amoníaco (NH_3), como en la siguiente reacción:



La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es $[\text{He}]2s^22p^3$. El elemento muestra todos los estados de oxidación formales, desde +5 hasta -3, como muestra la tabla 22.6 ◀. Los estados de oxidación +5, 0 y -3 son los más comunes y en general los más estables. Debido a que el nitrógeno es más electronegativo que todos los elementos, excepto el flúor, oxígeno y cloro, presenta estados de oxidación positivos sólo en combinación con estos tres elementos.

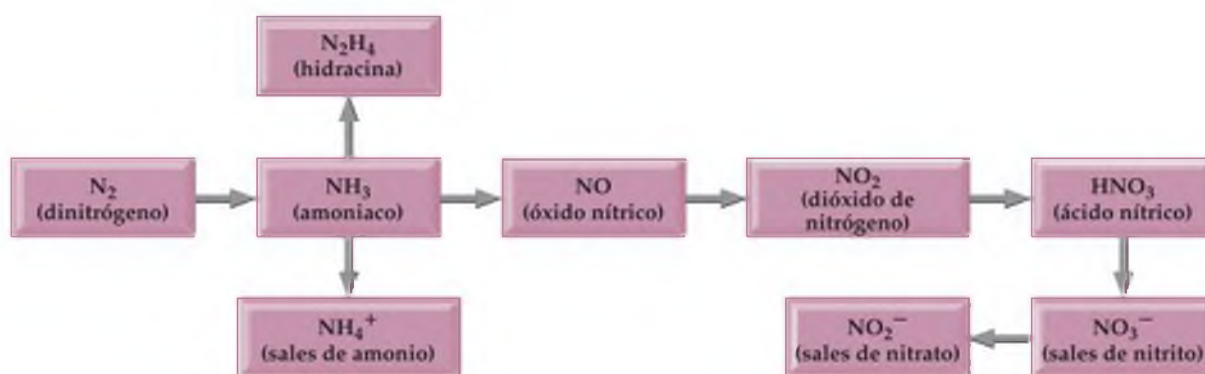
Preparación y usos del nitrógeno

El nitrógeno elemental se obtiene en cantidades comerciales por destilación fraccionada del aire líquido. En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de $4 \times 10^{10} \text{ kg}$ (40 millones de toneladas) de N_2 .

Debido a su poca reactividad, se utilizan grandes cantidades de N_2 como una atmósfera gaseosa inerte para eliminar el O_2 durante el procesamiento y empaquetamiento de alimentos, la producción de sustancias químicas, la fabricación de metales y la elaboración de dispositivos electrónicos. El N_2 líquido se emplea como refrigerante para congelar alimentos con rapidez.

TABLA 22.6 ■ Estados de oxidación del nitrógeno

Estado de oxidación	Ejemplos
+5	N_2O_5 , HNO_3 , NO_3^-
+4	NO_2 , N_2O_4
+3	HNO_2 , NO_2^- , NF_3
+2	NO +5
+1	N_2O , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, HNF_2
0	N_2
-1	NH_2OH , NH_2F
-2	N_2H_4
-3	NH_3 , NH_4^+ , NH_2^-



▲ **Figura 22.27 Conversiones del nitrógeno.** Secuencia de la conversión de N_2 en compuestos de nitrógeno comunes.

El principal uso del N_2 es en la fabricación de fertilizantes que contienen nitrógeno, los cuales proporcionan una fuente de nitrógeno *fijado*. Anteriormente explicamos la fijación de nitrógeno en el recuadro “La química y la vida” de la sección 14.7, y en el recuadro “La química en acción” de la sección 15.2. Nuestro punto de partida para la fijación de nitrógeno es la fabricación de amoníaco a través del proceso Haber. ∞ (Sección 15.2) Después el amoníaco puede convertirse en una variedad de especies simples y útiles que contienen nitrógeno, como muestra la figura 22.27▲. Más adelante en esta sección explicaremos con más detalle muchas de las reacciones que aparecen en esta cadena de conversión.

Compuestos hidrogenados del nitrógeno

El *amoníaco* es uno de los compuestos más importantes del nitrógeno. Es un gas tóxico incoloro que tiene un olor irritante característico. Como hemos visto en análisis anteriores, la molécula de NH_3 es básica ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$). ∞ (Sección 16.7)

En el laboratorio puede prepararse el NH_3 por la acción del $NaOH$ sobre una sal de amonio. El ion NH_4^+ , que es el ácido conjugado del NH_3 , transfiere un protón al OH^- . El NH_3 resultante es volátil y es expulsado de la disolución mediante un calentamiento moderado.



La producción comercial de NH_3 se lleva a cabo mediante el proceso Haber.



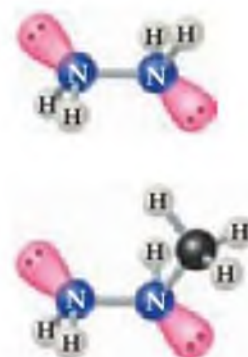
En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de amoníaco. Cerca del 75% se utiliza como fertilizante.

La *hidracina* (N_2H_4) es otro hidruro de nitrógeno importante. Como muestra la figura 22.28►, la molécula de hidracina contiene un enlace sencillo $N-N$. La hidracina es muy tóxica. Puede prepararse por la reacción del amoníaco con el ion hipoclorito (OCl^-) en disolución acuosa.



La reacción es compleja e involucra varios intermediarios, incluyendo la cloramina (NH_2Cl). Se desprenden burbuja de NH_2Cl tóxica de la disolución cuando se mezclan amoníaco de uso doméstico con blanqueador de cloro (el cual contiene OCl^-). Esta reacción es la razón de la tan citada advertencia de no mezclar blanqueador con amoníaco doméstico.

La hidracina pura es un agente reductor fuerte y versátil. El uso más importante de la hidracina y de compuestos relacionados con ella, como la metilhidracina (Figura 22.28), es como combustible de cohetes.



▲ **Figura 22.28 Estructuras de la hidracina (N_2H_4) y de la metilhidracina (CH_3NHNH_2).**

EJERCICIO RESUELTO 22.7 | Cómo escribir una ecuación balanceada

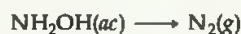
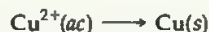
La hidroxilamina (NH_2OH) reduce el cobre(II) al metal libre en disoluciones ácidas. Escriba una ecuación balanceada para la reacción, suponiendo que el N_2 es el producto de la oxidación.

SOLUCIÓN

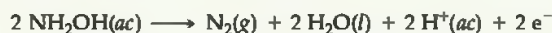
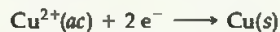
Análisis: Se nos pide escribir una ecuación balanceada de oxidación-reducción en la que la NH_2OH se convierte en N_2 y el Cu^{2+} se convierte en Cu .

Estrategia: Debido a que ésta es una reacción redox, podemos balancear la ecuación por el método de las medias-reacciones que explicamos en la sección 20.2. Entonces, comenzamos con dos medias-reacciones, una que involucra a la NH_2OH y al N_2 , y otra que involucra al Cu^{2+} y al Cu .

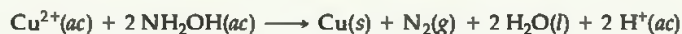
Resolución: Las medias-reacciones incompletas y no balanceadas son



Si balanceamos estas ecuaciones según lo descrito en la sección 20.2, tenemos



Al sumar estas medias reacciones obtenemos la ecuación balanceada:

**EJERCICIO DE PRÁCTICA**

(a) En las plantas eléctricas se utiliza la hidracina para prevenir la corrosión de las partes metálicas de los calentadores de vapor por la acción del O_2 disuelto en el agua. La hidracina reacciona con el O_2 en agua para dar N_2 y H_2O . Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) La metilhidracina, $\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3(\text{l})$, se utiliza con el oxidante tetróxido de dinitrógeno, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$, para impulsar los cohetes de dirección del transbordador espacial en órbita. La reacción de estas dos sustancias produce N_2 , CO_2 y H_2O . Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

Respuestas: (a) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (b) $5 \text{N}_2\text{O}_4(\text{l}) + 4 \text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3(\text{l}) \longrightarrow 9 \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

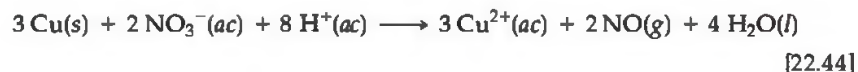
Óxidos y oxiácidos de nitrógeno

El nitrógeno forma tres óxidos comunes: N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) y NO_2 (dióxido de nitrógeno). También forma dos óxidos inestables que no explicaremos, el N_2O_3 (trióxido de dinitrógeno) y el N_2O_5 (pentóxido de dinitrógeno).

El *óxido nitroso* (N_2O) también se conoce como gas hilarante, ya que una persona se marea ligeramente cuando inhala tan sólo una pequeña cantidad de éste. Este gas incoloro fue la primera sustancia que se utilizó como anestésico general. Se utiliza como propelente de gas comprimido en diversos aerosoles y cremas, por ejemplo en la crema batida. Este compuesto se prepara en el laboratorio calentando cuidadosamente nitrato de amonio hasta casi 200°C .



El *óxido nítrico* (NO) también es un gas incoloro, pero a diferencia del N_2O , es poco tóxico. En el laboratorio se prepara mediante la reducción de ácido nítrico diluido, utilizando cobre o hierro como agente reductor, como muestra la figura 22.29 ▼.

**► Figura 22.29 Formación de óxido nítrico.**

(a) El óxido nítrico (NO) se prepara mediante la reacción de cobre con ácido nítrico 6 M. En esta fotografía se invierte un frasco que contiene HNO_3 6 M sobre algunas piezas de cobre. El NO incoloro, el cual sólo es un poco soluble en agua, se recolecta en el frasco. El color azul de la disolución se debe a la presencia de iones Cu^{2+} . (b) El NO gaseoso incoloro se recolecta en el frasco, como muestra el inciso (a). (c) Cuando se quita el tapón del frasco con el NO , éste reacciona con el oxígeno del aire para formar el NO_2 café amarillento.



(a)



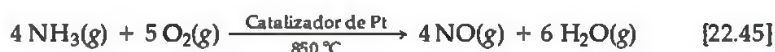
(b)



(c)

El óxido nítrico también se produce por la reacción directa del N_2 y el O_2 a altas temperaturas. Esta reacción es una fuente importante de óxidos de nitrógeno contaminantes del aire. ∞ (Sección 18.4) La combinación directa de N_2 y O_2 no se utiliza para la producción comercial de NO, debido a que el rendimiento es bajo; la constante de equilibrio K_p a 2400 K es de sólo 0.05. ∞ (Sección 15.7, “La química en acción: control de las emisiones de óxido nítrico”)

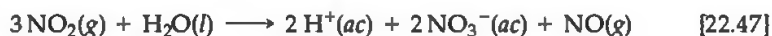
La ruta comercial hacia el NO (y por lo tanto hacia otros compuestos de nitrógeno que contienen oxígeno) es a través de la oxidación catalítica del NH_3 .



La conversión catalítica del NH_3 a NO es la primera etapa de un proceso de tres etapas, conocido como **proceso Ostwald**, mediante el cual el NH_3 se convierte de forma comercial en ácido nítrico (HNO_3). El óxido nítrico reacciona fácilmente con O_2 y forma NO_2 cuando se expone al aire (Figura 22.29).



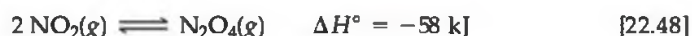
Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma ácido nítrico.



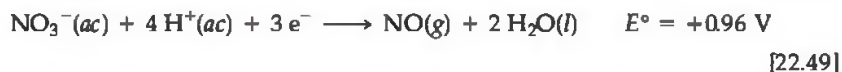
El nitrógeno se oxida y se reduce en esta reacción, por lo que se desproporciona. El producto de la reducción, NO, se vuelve a convertir en NO_2 cuando se expone al aire y después se disuelve en agua para preparar más HNO_3 .

Hace poco se descubrió que el NO es un neurotransmisor importante del cuerpo humano. Ocasiona que los músculos que cubren los vasos sanguíneos se relajen, lo que permite un mayor flujo de sangre (vea el recuadro de “La química y la vida” en la página 956).

El **dióxido de nitrógeno** (NO_2) es un gas café amarillento (Figura 22.29). Al igual que el NO, es un componente importante del esmog. ∞ (Sección 18.4) Es tóxico y tiene un olor asfixiante. Como explicamos en la introducción del capítulo 15, el NO_2 y el N_2O_4 existen en equilibrio (Figuras 15.1 y 15.2):



Los dos oxiácidos comunes del nitrógeno son el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido nitroso (HNO_2) (Figura 22.30). El **ácido nítrico** es un ácido fuerte. También es un agente oxidante poderoso, como indica el siguiente potencial de reducción estándar:



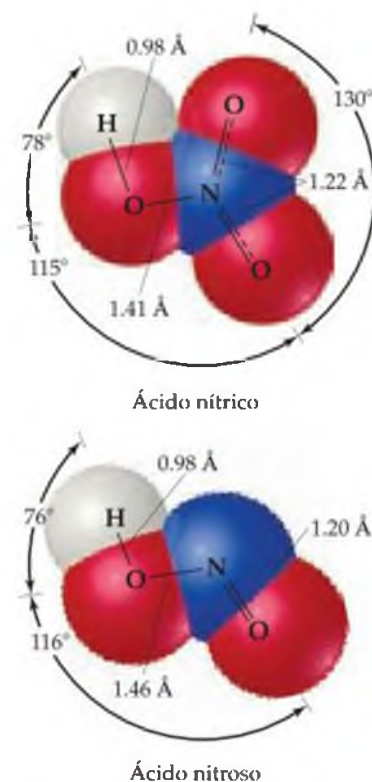
El ácido nítrico concentrado atacará y oxidará a la mayoría de los metales, excepto Au, Pt, Rh e Ir.

En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 7×10^9 kg (8 millones de toneladas) de ácido nítrico. Se utiliza sobre todo en la preparación de NH_4NO_3 para fertilizantes, lo que representa cerca del 80% de la producción. El HNO_3 también se utiliza en la manufactura de plásticos, fármacos y explosivos. Entre los explosivos fabricados a partir de ácido nítrico se encuentran la nitroglicerina, el trinitrotolueno (TNT) y la nitrocelulosa. Cuando la nitroglicerina explota, se lleva a cabo la siguiente reacción:



Todos los productos de esta reacción tienen enlaces muy fuertes. Como resultado, la reacción es muy exotérmica. Además, se forma una gran cantidad de productos gaseosos a partir del líquido. La súbita formación de estos gases junto con su expansión, que resultan del calor generado por la reacción, produce la explosión. ∞ (Sección 8.8: “La química en acción: Los explosivos y Alfred Nobel”)

El **ácido nitroso** (HNO_2) (Figura 22.30) es mucho menos estable que el HNO_3 y tiende a desproporcionarse en NO y HNO_3 . En general se produce por la acción de un ácido fuerte, como el H_2SO_4 , sobre una disolución fría de una sal de nitrito, como el $NaNO_2$. El ácido nitroso es un ácido débil ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$).



▲ **Figura 22.30** Estructuras del ácido nítrico y el ácido nitroso.

Durante la década de 1870 se hizo una observación interesante en las fábricas de dinamita de Alfred Nobel. Los trabajadores que padecían enfermedades cardíacas que ocasionaban dolores en el pecho cuando se ejercitaban, encontraban alivio durante la semana de trabajo. Pronto se hizo evidente que la nitroglicerina, presente en el aire de la fábrica, actuaba como dilatador de los vasos sanguíneos. De este modo este poderoso compuesto químico explosivo se volvió un tratamiento común para la angina de pecho, el dolor en el pecho que acompaña a una insuficiencia cardíaca (Figura 22.31 ►). Pasaron más de 100 años para que se descubriera que la nitroglicerina se convertía en NO en el músculo vascular liso, el cual es el agente químico que en realidad ocasiona la dilatación de los vasos sanguíneos. En 1998 se otorgó el premio Nobel de medicina y fisiología a Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro y Ferid Murad por sus descubrimientos sobre las formas específicas en las que actúa el NO en el sistema cardiovascular. Fue una novedad que este contaminante del aire sencillo y común pudiera ejercer funciones importantes en el organismo.

Así como la nitroglicerina es útil en la actualidad para tratar la angina de pecho, tiene la desventaja de que cuando se administra durante periodos prolongados, da como resultado el desarrollo de tolerancia o desensibilización del músculo vascular a vasorelajación posterior por nitroglicerina. La bioactivación de la nitroglicerina está sujeta a una intensa investigación con la esperanza de encontrar un medio para evitar la desensibilización.



▲ Figura 22.31 Tabletas de nitroglicerina.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los números de oxidación de los átomos de nitrógeno en el (a) ácido nítrico; (b) ácido nitroso?

22.8 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 5A: P, As, Sb Y Bi

5A	
7	N
15	P
33	As
51	Sb
83	Bi

De los demás elementos del grupo 5A (fósforo, arsénico, antimonio y bismuto), el fósforo tiene una función central en varios aspectos de la bioquímica y la química ambiental. En esta sección estudiaremos la química de estos otros elementos del grupo 5A, con énfasis en la química del fósforo.

Características generales de los elementos del grupo 5A

Los elementos del grupo 5A tienen la configuración electrónica de capa externa ns^2np^3 , donde n tiene valores de entre 2 y 6. La configuración de gas noble resulta de la adición de los tres electrones para formar el estado de oxidación -3 . Sin embargo, los compuestos iónicos que contienen iones X^{3-} no son comunes. De manera más común, los elementos del grupo 5A logran un octeto de electrones a través de enlaces covalentes. El número de oxidación puede variar de -3 a $+5$, de acuerdo con la naturaleza y el número de átomos a los que está enlazado el elemento del grupo 5A.

Debido a su electronegatividad más baja, el fósforo se encuentra con más frecuencia en estados de oxidación positivos que el nitrógeno. Además, los compuestos en los que el fósforo tiene el estado de oxidación $+5$ no son tan oxidantes como los compuestos de nitrógeno correspondientes. Por el contrario, los compuestos en los que el fósforo tiene un estado de oxidación -3 son agentes reductores mucho más fuertes que los compuestos de nitrógeno correspondientes.

Algunas de las propiedades importantes de los elementos del grupo 5A aparecen en la tabla 22.7 ►. El patrón general que surge de estos datos es parecido a lo que hemos visto antes con otros grupos: el tamaño y el carácter metálico aumentan conforme aumenta el número atómico dentro del grupo.

La variación en las propiedades de los elementos del grupo 5A es más evidente que la que vimos en los grupos 6A y 7A. En un extremo, el nitrógeno existe como una molécula diatómica gaseosa, con un carácter claramente no metálico; en el otro extremo, el bismuto es una sustancia blanca rojiza con apariencia metálica que tiene casi todas las características de un metal.

TABLA 22.7 ■ Propiedades de los elementos del grupo 5A

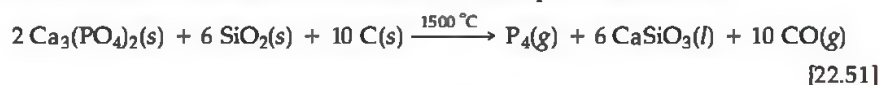
Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Radio atómico (Å)	0.75	1.10	1.21	1.41	1.55
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Afinidad electrónica (kJ/mol)	>0	-72	-78	-103	-91
Electronegatividad	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
Entalpía del enlace sencillo X—X (kJ/mol)*	163	200	150	120	—
Entalpía del enlace triple X≡X (kJ/mol)	941	490	380	295	192

*Sólo valores aproximados.

Los valores mencionados para las entalpías de enlaces sencillos X—X no son muy confiables debido a la dificultad para obtener tal información a partir de los experimentos termoquímicos. Sin embargo, no hay duda alguna sobre la tendencia general: un valor bajo para el enlace sencillo N—N, un aumento en el fósforo, y después una disminución gradual en el arsénico y el antimonio. A partir de las observaciones de los elementos en fase gaseosa, es posible estimar las entalpías de enlaces triples X≡X, como se mencionan en la tabla 22.7. Aquí vemos una tendencia que es diferente a la del enlace sencillo X—X. El nitrógeno forma un enlace triple mucho más fuerte que los demás elementos, y hay una disminución constante en la entalpía de enlaces triples conforme descendemos por el grupo. Estos datos nos ayudan a apreciar por qué el nitrógeno es el único elemento del grupo 5A que existe como una molécula diatómica en su estado estable a 25 °C. Todos los demás elementos existen en formas estructurales con enlaces sencillos entre los átomos.

Presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del fósforo

El fósforo se encuentra en la naturaleza sobre todo en los minerales de fosfatos. La fuente principal de fósforo es la roca de fosfato, la cual contiene fosfato principalmente en forma de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. El elemento se produce de manera comercial a través de la reducción de fosfato de calcio con carbono en presencia de SiO_2 :



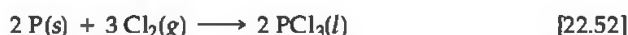
El fósforo producido de esta manera es el alótropo conocido como fósforo blanco. Esta forma se destila de la mezcla de reacción conforme la reacción se lleva a cabo.

El fósforo blanco consiste en tetraedros de P_4 (Figura 22.32 ►). Los ángulos de enlace de 60° del P_4 son inusualmente pequeños para las moléculas, por lo que hay mucha tensión en los enlaces, lo cual es consistente con la alta reactividad del fósforo blanco. Este alótropo arde en forma espontánea si se expone al aire. Cuando se calienta en ausencia de aire aproximadamente a 400°C , el fósforo blanco se convierte en un alótropo más estable conocido como fósforo rojo, el cual no se prende en contacto con el aire. El fósforo rojo también es mucho menos tóxico que la forma blanca. Ambos alótropos aparecen en la figura 22.33 ►. Indicaremos el fósforo elemental sólo como $\text{P}(\text{s})$.

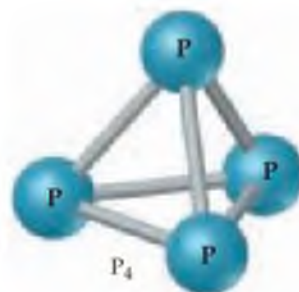
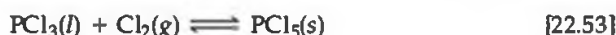
Halogenuros de fósforo

El fósforo forma una gran variedad de compuestos con los halógenos, entre los más importantes se encuentran los trihalogenuros y pentahalogenuros. El tricloruro de fósforo (PCl_3) es el más importante de estos compuestos en términos comerciales, y se utiliza para preparar una amplia variedad de productos como jabones, detergentes, plásticos e insecticidas.

Los cloruros, bromuros y yoduros de fósforo se preparan por la oxidación directa del fósforo elemental con el halógeno elemental. Por ejemplo, el PCl_3 , el cual es un líquido a temperatura ambiente, se prepara pasando una corriente de cloro seco gaseoso sobre fósforo blanco o rojo.



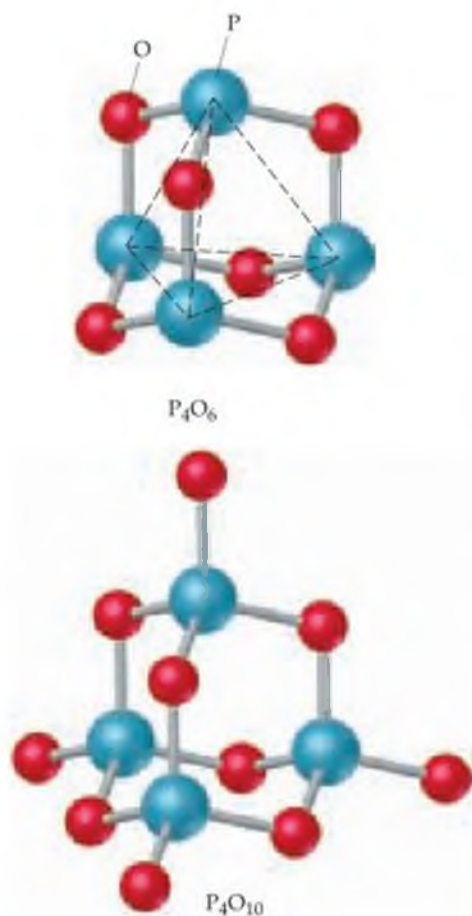
Si hay exceso de cloro gaseoso, se establece un equilibrio entre el PCl_3 y el PCl_5 .



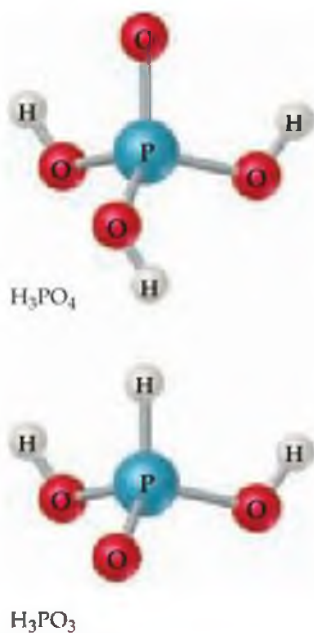
▲ Figura 22.32 Estructura del fósforo blanco. Estructura tetraédrica de la molécula P_4 .



▲ Figura 22.33 Alótropos del fósforo. El fósforo blanco es muy reactivo y por lo regular se almacena bajo el agua para protegerlo del oxígeno. El fósforo rojo es mucho menos reactivo que el fósforo blanco y no es necesario almacenarlo bajo el agua.

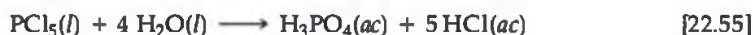
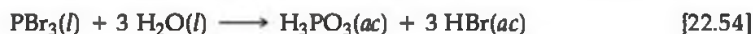


▲ **Figura 22.34** Estructuras de P_4O_6 y P_4O_{10} .



▲ **Figura 22.35** Estructuras del H_3PO_4 y el H_3PO_3 .

Los halogenuros de fósforo se hidrolizan en contacto con el agua. Las reacciones ocurren con facilidad y casi todos los halogenuros de fósforo emiten gases al aire debido a la reacción con vapor de agua. En presencia de agua en exceso los productos son el oxiácido de fósforo y el halogenuro de hidrógeno correspondientes.



Compuestos oxigenados del fósforo

Tal vez los compuestos más importantes del fósforo son aquellos en los que el elemento se combina de alguna forma con el oxígeno. El óxido de fósforo(III) (P_4O_6) se obtiene permitiendo que el fósforo blanco se oxide en presencia de una cantidad limitada de oxígeno. Cuando ocurre la oxidación en presencia de un exceso de oxígeno, se forma óxido de fósforo(V) (P_4O_{10}). Este compuesto también se forma fácilmente por la oxidación de P_4O_6 . Estos dos óxidos representan los dos estados de oxidación más comunes del fósforo, +3 y +5. La relación estructural entre el P_4O_6 y el P_4O_{10} aparece en la figura 22.34. Observe el parecido que tienen estas moléculas con la molécula P_4 , la cual se muestra en la figura 22.32; las tres sustancias tienen un centro de P_4 .

■ EJERCICIO RESUELTO 22.8 | Cálculo del cambio de entalpía estándar

Las sustancias reactivas de la cabeza de los cerillos “que se encienden en cualquier parte” por lo general son P_4S_3 y un agente oxidante como el $KClO_3$. Cuando el cerillo se frota sobre una superficie áspera, el calor generado por la fricción enciende el P_4S_3 , y el agente oxidante provoca una combustión rápida. Los productos de la combustión del P_4S_3 son P_4O_{10} y SO_2 . Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de P_4S_3 en aire, dadas las siguientes entalpías de formación estándar: P_4S_3 (−154.4 kJ/mol), P_4O_{10} (−2940.1 kJ/mol), SO_2 (−296.9 kJ/mol).

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos los reactivos (P_4S_3 y O_2 del aire) y los productos (P_4O_{10} y SO_2) de la reacción junto con sus entalpías de formación estándar, y se nos pide calcular el cambio de entalpía estándar para la reacción.

Estrategia: Primero necesitamos una ecuación química balanceada para la reacción. El cambio de entalpía para la reacción es igual a las entalpías de formación de los productos menos las de los reactivos (Ecuación 5.31, Sección 5.7). También debemos recordar que la entalpía de formación estándar de cualquier elemento en su estado estándar es cero. Por lo tanto, $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$.

Resolución: La ecuación química balanceada para la combustión es



Entonces, podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(P_4O_{10}) + 3 \Delta H_f^\circ(SO_2) - \Delta H_f^\circ(P_4S_3) - 8 \Delta H_f^\circ(O_2) \\ &= -2940.1 \text{ kJ} + 3(-296.9) \text{ kJ} - (-154.4 \text{ kJ}) - 8(0) \\ &= -3676.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Comentario: La reacción es muy exotérmica, lo que hace evidente por qué se utiliza P_4S_3 en las cabezas de los cerillos.

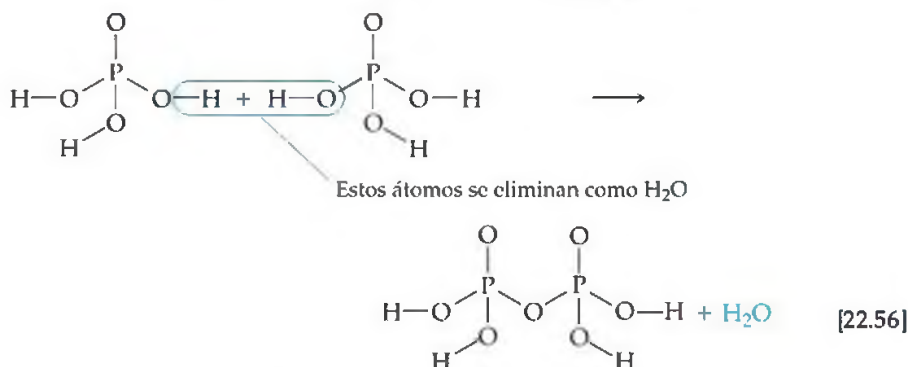
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la reacción de P_2O_{10} con agua y calcule el ΔH° para esta reacción utilizando los datos del apéndice C.

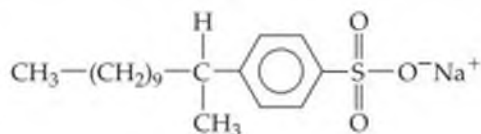
Respuesta: $P_4O_{10}(s) + 6 H_2O(l) \longrightarrow 4 H_3PO_4(ac)$; −498.1 kJ.

El óxido de fósforo(V) es el anhídrido del ácido fosfórico (H_3PO_4), un ácido triprótico débil. De hecho, el P_4O_{10} tiene una afinidad muy alta por el agua y en consecuencia se utiliza como agente desecante. El óxido de fósforo(III) es el anhídrido del ácido fosforoso (H_3PO_3), un ácido diprótico débil. Las estructuras del H_3PO_4 y el H_3PO_3 aparecen en la figura 22.35. El átomo de hidrógeno que está unido directamente al fósforo en el H_3PO_3 no es ácido, ya que el enlace P—H en esencia es no polar.

Una característica de los ácidos fosfórico y fosforoso es su tendencia a experimentar reacciones de condensación cuando se calientan. Una **reacción de condensación** es aquella en la que dos o más moléculas se combinan para formar una molécula más larga mediante la eliminación de una molécula pequeña, como el H_2O . ∞ (Sección 12.6) Por ejemplo, dos moléculas de H_3PO_4 se unen mediante la eliminación de una molécula de H_2O para formar $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:



Los usos más importantes del ácido fosfórico y sus sales son en detergentes y fertilizantes. Los fosfatos de los detergentes en general se encuentran en forma de tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Una formulación típica para un detergente contiene 47% de fosfatos; 16% de blanqueadores, perfumes y abrasivos, y 37% del surfactante alquilsulfonato lineal (ASL), cuya fórmula estructural es



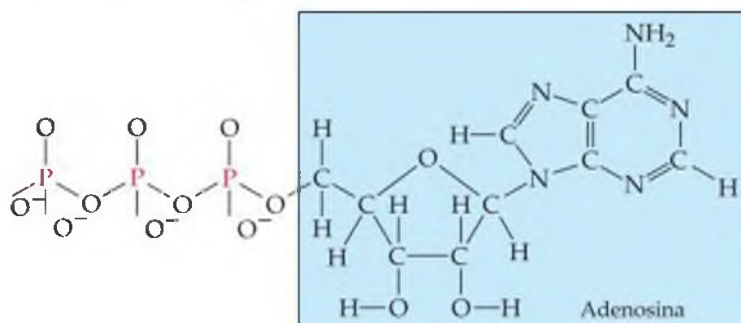
(Hemos utilizado la notación del anillo de benceno descrita en la sección 8.6). Los iones fosfato forman enlaces con los iones metálicos que contribuyen a la dureza del agua. Esto evita que los iones metálicos interfieran con la acción del surfactante. Los fosfatos también mantienen el pH arriba de 7 y así evitan que las moléculas de surfactante se protonen (y ganen un ion H^+).

Casi toda la roca de fosfato que se extrae de los yacimientos se convierte en fertilizantes. El $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de la roca de fosfato es insoluble ($K_{ps} = 2.0 \times 10^{-29}$). Éste se convierte en una forma soluble para utilizarlo en fertilizantes, tratando a la roca de fosfato con ácido sulfúrico o fosfórico. La reacción con ácido fosfórico produce $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



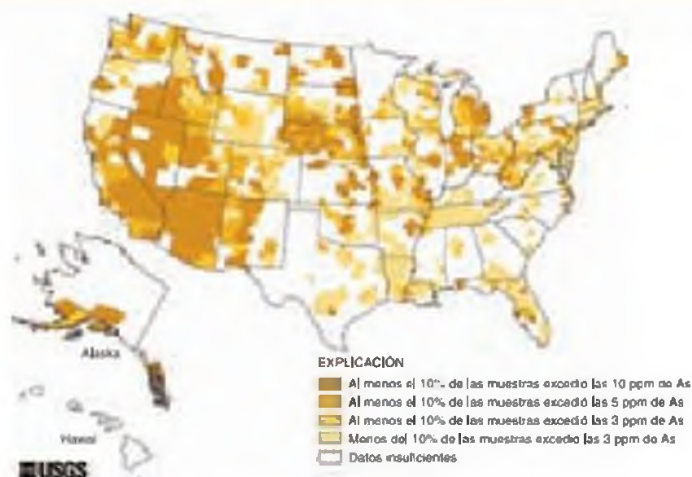
Aunque la solubilidad del $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ permite que las plantas lo asimilen, también permite que sea extraído del suelo y entre en cuerpos de agua, y por consiguiente contribuye a la contaminación del agua. ∞ (Sección 18.6)

Los compuestos de fósforo son importantes en los sistemas biológicos. El elemento está presente en los grupos fosfato del ARN y ADN, las moléculas responsables de controlar la biosíntesis de las proteínas y la transmisión de la información genética. ∞ (Sección 25.10) También está presente en el trifosfato de adenosina (ATP), el cual almacena energía en las células biológicas y tiene la estructura:



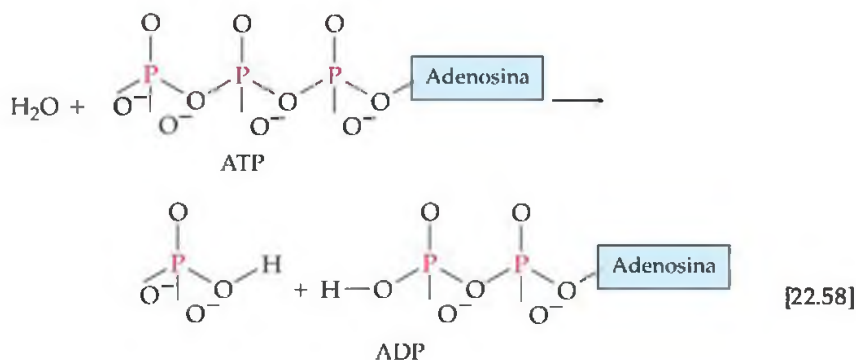
El estándar actual de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) para la concentración de arsénico en el suministro público de agua es de 10 ppb (equivalente a $10 \mu\text{g/L}$). Casi todas las regiones de Estados Unidos tienen niveles de arsénico de bajos a moderados (2-10 ppb) en el agua subterránea (Figura 22.36 ▶). La región occidental suele tener niveles más elevados que provienen principalmente de las fuentes geológicas naturales del área. Por ejemplo, las estimaciones indican que el 35% de los pozos de suministro de agua en Arizona tiene concentraciones de arsénico superiores a las 10 ppb.

El problema del arsénico en el agua potable en Estados Unidos parece mínimo comparado con el problema en otras partes del mundo, especialmente en Bangladesh, en donde el problema es trágico. A lo largo de los años, las fuentes superficiales de agua en ese país han sido contaminadas por microorganismos que generan problemas importantes de salud, incluyendo una de las tasas de mortalidad infantil más elevadas en el mundo. Durante la década de 1970, agencias internacionales, encabezadas por el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), comenzaron a invertir en Bangladesh millones de dólares en asistencia para hacer que los pozos proporcionaran agua potable “limpia”. Desafortunadamente nadie hizo pruebas para detectar la presencia de arsénico en los pozos; el problema no se descubrió hasta la década de 1980. El resultado ha sido el mayor brote de epidemia de envenenamiento masivo en la historia. Más de la mitad de los pozos del país, estimados en 10 millones, tienen concentraciones de arsénico por arriba de las 50 ppb.



▲ **Figura 22.36 Distribución geográfica del arsénico en Estados Unidos.** Los condados (municipios) en los que al menos 10% de las muestras de agua subterránea excedieron las 10 ppm de As aparecen con el color más intenso. Conforme el color se toma más claro, la escala se mueve de 10 a 5 a 3 ppm, y luego a los casos en donde menos del 10% de las muestras excedieron las 3 ppm. Las áreas blancas corresponden a aquellas regiones en donde la información fue insuficiente.

El enlace $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ del grupo fosfato terminal se rompe por la hidrólisis con agua, formando difosfato de adenosina (ADP). Esta reacción libera 33 kJ de energía.



Esta energía se utiliza para realizar el trabajo mecánico de la contracción de músculos y en muchas otras reacciones bioquímicas (Figura 19.20).

22.9 EL CARBONO

El carbono constituye sólo el 0.027% de la corteza terrestre, por lo que no es un elemento abundante. Aunque parte de éste se encuentra en forma elemental como grafito y diamante, la mayoría se encuentra combinado. Más de la mitad está presente en compuestos de carbono, como el CaCO_3 . El carbono también se encuentra en el carbón, el petróleo y el gas natural. La importancia del elemento se debe principalmente a su presencia en todos los organismos vivos: la vida como la conocemos, se basa en los compuestos de carbono. En esta sección daremos un breve repaso al carbono y a sus compuestos inorgánicos más comunes. En el capítulo 25 estudiaremos la química orgánica.

En el agua las formas más comunes del arsénico son el ion arsenato y sus hidrogenaniones protonados (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^-), y el ion arsenito y sus formas protonadas (AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- y H_3AsO_3). Estas especies se nombran en conjunto según el número de oxidación del arsénico como arsénico(V) y arsénico(III), respectivamente. El arsénico(V) es el que más prevalece en aguas de superficie ricas en oxígeno (aeróbicas), mientras que es más probable encontrar al arsénico(III) en aguas subterráneas pobres en oxígeno (anaerobias). En el intervalo de pH de 4 a 10, el arsénico(V) está presente en esencia como HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- , y el arsénico(III) como el ácido neutro H_3AsO_3 .

Uno de los retos para determinar los efectos sobre la salud del arsénico en el agua potable es la química distinta del arsénico(V) y el arsénico(III), así como las diferentes concentraciones necesarias para producir respuestas fisiológicas en distintas personas. En Bangladesh, las lesiones en la piel (Figura 22.37) fueron la primera señal del problema con el arsénico. Los estudios estadísticos que correlacionan los niveles de arsénico con la ocurrencia de enfermedades indican un riesgo de cáncer pulmonar y de la vejiga proveniente incluso de los niveles bajos de arsénico.

Las tecnologías actuales para eliminar el arsénico funcionan de manera más efectiva cuando se trata al arsénico en la forma de arsénico(V), por lo que las estrategias para el tratamiento del agua requieren la peroxidación del agua potable. Una vez en la forma de arsénico(V), existe una variedad de estrategias de eliminación

posibles. Por ejemplo, podría adicionarse $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para precipitar FeAsO_4 , el cual después se elimina por filtración.



▲ **Figura 22.37** Lesiones y cambios de pigmentación que resultan del envenenamiento con arsénico.

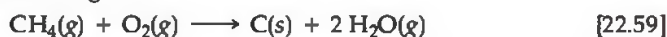
Formas elementales del carbono

El carbono existe en cuatro formas alotrópicas cristalinas: grafito, diamante, fullerenos y nanotubos de carbono. (Sección 11.8) El **grafito** es un sólido blando, negro y resbaladizo que tiene un brillo metálico y conduce la electricidad. Consiste en láminas paralelas de átomos de carbono que se mantienen unidas mediante fuerzas de London [Figura 11.41(b)].

El **diamante** es un sólido duro y transparente en el que los átomos de carbono forman una red covalente [Figura 11.41(a)]. El diamante es más denso que el grafito ($d = 2.25 \text{ g/cm}^3$ para el grafito; $d = 3.51 \text{ g/cm}^3$ para el diamante). A presiones y temperaturas muy elevadas (aproximadamente 100,000 atm a 3000 °C) el grafito se convierte en diamante (Figura 22.38). Cada año se sintetizan alrededor de $3 \times 10^4 \text{ kg}$ de diamantes de grado industrial, principalmente para utilizarlos en herramientas de corte, molienda y pulimentado.

Los fullerenos (o fulerenos) son formas moleculares del carbono que se descubrieron a mediados de la década de 1980. (Sección 11.8, “Un panorama detallado: La tercera forma del carbono”) Los fullerenos consisten en moléculas individuales como C_{60} y C_{70} . Las moléculas de C_{60} parecen balones de fútbol (Figura 11.43). Diversos grupos de investigación estudian en la actualidad las propiedades químicas de estas sustancias. Muy relacionadas con estas formas moleculares del carbono están los nanotubos de carbono, los cuales consisten en capas sencillas o múltiples de carbono enrolladas en forma cilíndrica, como muestra la figura 22.39. (Sección 12.9)

El grafito también existe en dos formas comunes o amorfas. El **negro de carbón** se forma cuando los hidrocarburos como el metano se calientan en presencia de una cantidad muy limitada de oxígeno.



Este se utiliza como pigmento de las tintas negras; también se utilizan grandes cantidades para fabricar llantas de automóviles. El **carbón vegetal** se forma cuando la madera se calienta demasiado en ausencia de aire. El carbón vegetal tiene una estructura muy abierta, lo que le da una enorme área superficial por unidad de masa. El carbón activado, una forma pulverizada cuya superficie se limpia calentándola con vapor de agua, se utiliza mucho para adsorber moléculas. Se utiliza en filtros para eliminar olores desagradables del aire e impurezas de color o de mal sabor en el agua.



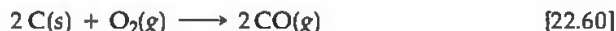
▲ **Figura 22.38** Diamantes sintéticos. Grafito y diamantes sintéticos preparados a partir del grafito. La mayoría de los diamantes sintéticos carecen del tamaño, color y transparencia de los diamantes naturales y, por lo tanto, no se utilizan en la joyería.



▲ **Figura 22.39** Sección de un nanotubo de carbono. Cada intersección de la red representa un átomo de carbono enlazado a otros tres.

Óxidos de carbono

El carbono forma dos óxidos principales: el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂). El monóxido de carbono se forma cuando se quema carbono o hidrocarburos en presencia de una cantidad limitada de oxígeno.



Éste es un gas incoloro, inodoro e insípido. Es tóxico debido a que puede unirse a la hemoglobina de la sangre y así interferir con el transporte de oxígeno. (Sección 18.4) El envenenamiento a niveles bajos ocasiona dolor de cabeza y somnolencia; el envenenamiento a niveles altos puede ocasionar la muerte. Los motores de los automóviles producen monóxido de carbono, el cual es el principal contaminante del aire.

El monóxido de carbono es inusual, ya que tiene un par solitario (o no apareado) de electrones en el carbono: $\text{:C}\equiv\text{O:}$. También es isoelectrónico con el N₂, por lo que podría imaginar que el CO sería también poco reactivo. Además, ambas sustancias tienen energías de enlace grandes (1072 kJ/mol para el C≡O y 941 kJ/mol para el N≡N). Sin embargo, debido a la menor carga nuclear del carbono (comparada con el N u O), el par solitario del carbono no se retiene tanto como el del N o el del O. Como consecuencia, el CO puede funcionar mejor como un donador de par de electrones (base de Lewis) que el N₂; forma una gran variedad de compuestos covalentes con los metales de transición, conocidos como carbonilos metálicos. Por ejemplo, el Ni(CO)₄ es un compuesto tóxico volátil que se forma sólo al calentar níquel metálico en presencia de CO. La formación de carbonilos metálicos es la primera etapa en la catálisis de varias reacciones de CO mediante metales de transición.

El monóxido de carbono tiene diversos usos comerciales. Como arde con facilidad y forma CO₂, se emplea como combustible.



La química en acción

FIBRAS DE CARBONO Y MATERIALES COMPUESTOS

Las propiedades del grafito son anisotrópicas, es decir, difieren en distintas direcciones en todo el sólido. A lo largo de los planos del carbono, el grafito posee una gran resistencia debido al número e intensidad de los enlaces carbono-carbono en esta dirección. Sin embargo, los enlaces entre los planos son relativamente débiles, lo que hace al grafito débil en esa dirección.

Es posible preparar fibras de grafito en las que los planos de carbono estén alineados en distintos grados de forma paralela al eje de la fibra. Estas fibras son ligeras (densidad aproximada de 2 g/cm³) y químicamente poco reactivas. Las fibras orientadas se preparan primero pirolizando (descomponiendo por la acción del calor) lentamente las fibras orgánicas aproximadamente a 150 °C a 300 °C. Después, estas fibras se calientan alrededor de 2500 °C para grafitizarlas (convertir carbono amorfo en grafito). El estiramiento de la fibra durante la pirólisis ayuda a orientar los planos del grafito de forma paralela al eje de la fibra. Se forman más fibras de carbono amorfo mediante la pirólisis de fibras orgánicas a temperaturas más bajas (1200 a 400 °C). Estos materiales amorfos, por lo general llamados *fibras de carbono*, son los que más se utilizan en los materiales comerciales.

Los materiales compuestos que aprovechan la resistencia, estabilidad y baja densidad de las fibras de carbono se utilizan mucho. Los materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales. Estos materiales están presentes como fases separadas y después se combinan para formar estructuras que aprovechan ciertas propiedades convenientes de cada componente. En el caso de los materiales compuestos de carbono, las fibras de grafito con frecuencia se tejen en una tela que se integra en una matriz que las aglutina en una estructura sólida. Las fibras transmiten cargas de manera uniforme por toda la matriz. Por lo tanto, el material compuesto terminado es más resistente que cualquiera de sus componentes.

Los sistemas epóxicos son matrices útiles debido a su excelente adherencia. Se utilizan mucho en diversas aplicaciones, como en equipo deportivo de grafito para alto rendimiento, tal como las raquetas de tenis, palos de golf y, más recientemente, en llantas y armazones de bicicleta (Figura 22.40 ▼). Los sistemas epóxicos sólo pueden utilizarse cuando la temperatura permanece por debajo de los 150 °C. Se necesitan resinas más resistentes al calor para muchas aplicaciones aeroespaciales, donde los compuestos de carbono ahora tienen un gran uso.



▲ **Figura 22.40 Materiales compuestos ("composites") de carbono.** Estos materiales tienen un gran uso en aplicaciones aeroespaciales y automotrices, y en artículos deportivo. Estas llantas de bicicletas de alto rendimiento (y de alto costo!) tienen un armazón de material compuesto de fibras de carbono, lo que las hace muy ligeras y las ayuda a absorber golpes en el camino.

También es un agente reductor importante, muy utilizado en operaciones metalúrgicas para reducir óxidos metálicos, como los óxidos de hierro.



En la sección 23.2 explicaremos con detalle esta reacción. El monóxido de carbono también se utiliza para preparar diversos compuestos orgánicos como el metanol (CH_3OH) (Ecuación 22.13).

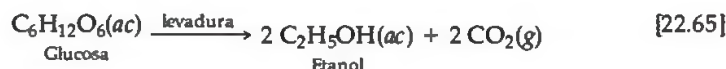
El dióxido de carbono se produce cuando se queman sustancias que contienen carbono en presencia de oxígeno en exceso.



También se produce cuando se calientan diversos carbonatos.



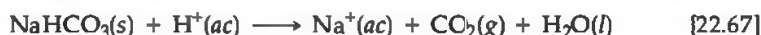
También se obtienen grandes cantidades como producto secundario de la fermentación del azúcar, durante la producción de etanol.



En el laboratorio podemos producir CO_2 por la acción de los ácidos sobre los carbonatos, como muestra a figura 22.41 ►:



El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. Es un componente menor de la atmósfera terrestre, pero un contribuyente importante al llamado efecto invernadero. ∞ (Sección 18.4) Aunque no es tóxico, altas concentraciones de CO_2 aumentan la rapidez de la respiración y puede ocasionar asfixia. Por compresión, se licua fácilmente. Sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica, el CO_2 se condensa como un sólido en lugar de líquido. El sólido se sublima a presión atmosférica a -78°C . Esta propiedad vuelve al CO_2 sólido valioso como un refrigerante que siempre está libre de la forma líquida. El CO_2 sólido se conoce como *hielo seco*. Aproximadamente la mitad del CO_2 que se consume al año, se utiliza en refrigeración. El otro uso principal del CO_2 es en la producción de bebidas carbonatadas. También se utilizan grandes cantidades en la preparación de *sosa para lavandería* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) y *bicarbonato para hornear* (NaHCO_3). Al bicarbonato para hornear se le llama así, debido a que ocurre la siguiente reacción durante el horneado:



El $\text{H}^+(ac)$ lo proporciona el vinagre, la leche agria o la hidrólisis de ciertas sales. Las burbujas del CO_2 que se forman quedan atrapadas en la masa y la hacen subir. La sosa para lavandería se utiliza para precipitar los iones metálicos que interfieren con la acción limpiadora del jabón.



▲ **Figura 22.41 Formación de CO_2 .** El CaCO_3 sólido reacciona con una disolución de ácido clorhídrico para producir CO_2 gaseoso, el cual se aprecia en esta fotografía en forma de burbujas.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué sólido precipitaría si tratara una disolución que contiene iones Mg^{2+} con sosa para lavandería?

Ácido carbónico y carbonatos

El dióxido de carbono es moderadamente soluble en H_2O a presión atmosférica. Las disoluciones resultantes son moderadamente ácidas, debido a la formación de ácido carbónico (H_2CO_3).



El ácido carbónico es un ácido diprótico débil. Su carácter ácido ocasiona que las bebidas carbonatadas tengan un sabor penetrante y ligeramente ácido.

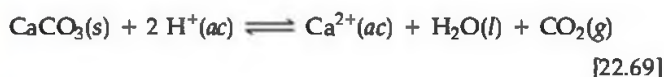
Aunque el ácido carbónico no puede aislarse como un compuesto puro, los hidrogenocarbonatos (carbonatos ácidos o bicarbonatos) y los carbonatos pueden obtenerse a partir de la neutralización de disoluciones de ácido carbónico. La neutralización



▲ **Figura 22.42** Cavernas de Carlsbad, Nuevo México.

parcial produce HCO_3^- , y la neutralización completa produce CO_3^{2-} . El ion HCO_3^- es una base más fuerte que el ácido ($K_b = 2.3 \times 10^{-8}$; $K_a = 5.6 \times 10^{-11}$). El ion carbonato es mucho más básico ($K_b = 1.8 \times 10^{-4}$).

Los minerales que contienen el ion carbonato son abundantes. Los principales minerales de carbonato son la calcita (CaCO_3), la magnesita (MgCO_3), la dolomita [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$] y la siderita (FeCO_3). La calcita es el principal mineral en la piedra caliza, grandes depósitos de la cual están presentes en muchas partes del mundo. También es el principal constituyente del mármol, yeso, perlas, arrecifes de coral y las conchas de animales marinos como almejas y ostras. Aunque el CaCO_3 es poco soluble en agua pura, se disuelve con facilidad en disoluciones ácidas con desprendimiento de CO_2 .

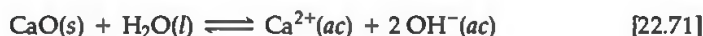


Debido a que el agua que contiene CO_2 es un poco ácida (Ecuación 22.68), el CaCO_3 se disuelve lentamente en este medio:



Esta reacción ocurre cuando las aguas de la superficie llegan a las subterráneas a través de los depósitos de piedra caliza. Es la principal vía por la que el Ca^{2+} llega al agua subterránea y produce “agua dura”. (Sección 18.6) Si el depósito de piedra caliza se encuentra a una profundidad suficiente, la disolución de la piedra caliza produce una caverna. Dos cavernas de piedra caliza muy conocidas son La Caverna del Mamut (Mammoth Cave) en Kentucky y las Cavernas de Carlsbad en Nuevo México (Figura 22.42).

Una de las reacciones más importantes del CaCO_3 es su descomposición en CaO y CO_2 a temperaturas elevadas, indicada anteriormente en la ecuación 22.64. En Estados Unidos se producen al año cerca de 2×10^{10} kg (20 millones de toneladas) de óxido de calcio, conocido como cal viva o cal anhidra. Como el óxido de calcio reacciona con agua para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es una base comercial importante. También es importante en la fabricación de mortero, que es una mezcla de arena, agua y CaO que se utiliza en la construcción para pegar ladrillos, bloques y rocas. El óxido de calcio reacciona con agua y CO_2 para formar CaCO_3 , el cual aglutina la arena en el mortero.

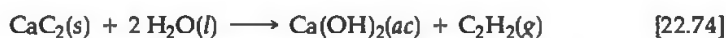


Carburos

Los compuestos binarios de carbono con metales, metaloides y ciertos no metales, se conocen como **carburos**. Existen tres tipos: iónicos, intersticiales y covalentes. Los metales más activos forman los carburos iónicos. Los carburos iónicos más comunes contienen el ion *acetiluro* (C_2^{2-}). Este ion es isoelectrónico con el N_2 , y su estructura de Lewis, $[:\text{C} \equiv \text{C}:]^{2-}$, tiene un enlace triple carbono-carbono. El carburo iónico más importante es el carburo de calcio (CaC_2), el cual se produce mediante la reducción de CaO con carbono a una temperatura elevada:



El ion carburo es una base muy fuerte que reacciona con agua para formar acetileno ($\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$), como en la siguiente reacción:



El carburo de calcio es, por lo tanto, una fuente sólida conveniente de acetileno, el cual se utiliza en soldadura (Figura 22.16).

Los carburos intersticiales son formados por muchos metales de transición. Los átomos de carbono ocupan espacios abiertos (intersticios) entre los átomos metálicos de manera análoga a los hidruros intersticiales. [☞ \(Sección 22.2\)](#) Por ejemplo, el carburo de tungsteno es muy duro y muy resistente al calor, por lo que es utilizado para fabricar herramientas de corte.

Los carburos covalentes están formados por boro y silicio. El carburo de silicio (SiC), conocido como Carburundum®, se utiliza como abrasivo y en las herramientas de corte. Casi tan duro como el diamante, el SiC tiene una estructura parecida a éste, con átomos de Si y C alternados.

Otros compuestos inorgánicos del carbono

El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas extremadamente tóxico que tiene un olor a almendras amargas. Se produce por la reacción de una sal de cianuro, como NaCN, con un ácido. Las disoluciones acuosas de HCN se conocen como ácido cianhídrico. La neutralización con una base como el NaOH produce sales de cianuro, como el NaCN. Los cianuros se utilizan en la fabricación de diversos plásticos muy conocidos, incluyendo el nylon y el Orlón®. El ion CN^- forma complejos muy estables con la mayoría de los metales de transición. [☞ \(Sección 17.5\)](#)

El disulfuro de carbono, CS_2 , es un disolvente industrial importante para las ceras, grasas, celulosas y otras sustancias no polares. Es un líquido volátil e incoloro (p.e. 46.3°C). El vapor es muy tóxico y altamente inflamable.

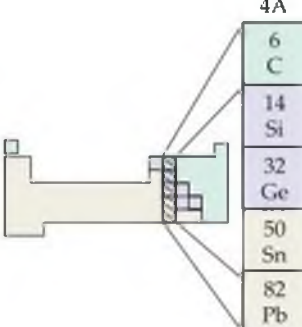
22.10 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A: Si, Ge, Sn Y Pb

Los demás elementos del grupo 4A, además del carbono, son silicio, germanio, estaño y plomo. La tendencia general de un carácter no metálico hacia un carácter metálico conforme descendemos por una familia o grupo es muy evidente en el grupo 4A. El carbono es un no metal; el silicio y el germanio son metaloides; el estaño y el plomo son metales. En esta sección consideraremos algunas características generales del grupo 4A y después revisaremos con más detalle al silicio.

Características generales de los elementos del grupo 4A

Algunas propiedades de los elementos del grupo 4A aparecen en la tabla 22.8 ▼. Los elementos poseen la configuración electrónica en su capa externa de ns^2np^2 . Las electronegatividades de los elementos por lo general son bajas; los carburos que formalmente contienen iones C^{4-} sólo se observan en el caso de algunos compuestos de carbono con metales muy activos. La formación de iones $4+$ por la pérdida de electrones no se observa en ninguno de estos elementos; las energías de ionización son demasiado elevadas. Sin embargo, el estado de oxidación $+2$ se encuentra en la química del germanio, estaño y plomo y es el principal estado de oxidación del plomo. La gran mayoría de los compuestos de los elementos del grupo 4A presentan enlaces covalentes. El carbono forma un máximo de cuatro enlaces. Los demás miembros de la familia o grupo pueden formar números de coordinación más grandes a través de la expansión de la capa de valencia.

El carbono difiere de los demás elementos del grupo 4A en su pronunciada capacidad de formar enlaces múltiples tanto con él mismo como con otros no metales, en especial N, O y S. Antes consideramos el origen de este comportamiento. [☞ \(Sección 22.1\)](#)



4A
6 C
14 Si
32 Ge
50 Sn
82 Pb

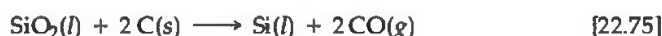
TABLA 22.8 ■ Algunas propiedades de los elementos del grupo 4A

Propiedad	C	Si	Ge	Sn	Pb
Radio atómico (Å)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.46
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegatividad	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Entalpía de enlaces sencillos X—X (kJ/mol)	348	226	188	151	—

La tabla 22.8 muestra que la fuerza de un enlace entre dos átomos de un elemento dado disminuye conforme descendemos por el grupo 4A. Los enlaces carbono-carbono son muy fuertes. Por lo tanto, el carbono tiene una capacidad sorprendente de formar compuestos en los que los átomos de carbono se enlazan entre sí en cadenas y anillos extendidos, lo que explica el gran número de compuestos orgánicos que existen. Otros elementos, sobre todo aquellos cercanos al carbono en la tabla periódica, también pueden formar cadenas y anillos, pero estos enlaces son mucho menos importantes en la química de estos otros elementos. Por ejemplo, la fuerza del enlace Si—Si (226 kJ/mol) es mucho menor que la fuerza del enlace Si—O (386 kJ/mol). Como resultado, la química del silicio está dominada por la formación de enlaces Si—O, y los enlaces Si—Si tienen una función más que mínima.

Presencia del silicio en la naturaleza y su preparación

El silicio es el segundo elemento más abundante, después del oxígeno, en la corteza terrestre. Está presente en el SiO_2 y en una gran variedad de minerales de silicato. El elemento se obtiene mediante la reducción de dióxido de silicio fundido con carbono a alta temperatura.



El silicio elemental tiene una estructura del tipo del diamante [vea la figura 11.41(a)]. El silicio cristalino es un sólido gris de apariencia metálica que funde a los 1410°C (Figura 22.43 ◀). El elemento es un semiconductor y por lo tanto se utiliza para fabricar transistores y celdas solares. ∞ (Sección 12.3) Para utilizarlo como semiconductor, debe ser extremadamente puro, tener impurezas de menos del $10^{-7}\%$ (1 ppb). Un método de purificación es tratar al elemento con Cl_2 para formar SiCl_4 . El SiCl_4 es un líquido volátil que se purifica mediante destilación fraccionada y después, por reducción con H_2 , se vuelve a convertir en silicio elemental:



El proceso de refinación por zonas puede purificar todavía más al elemento. En este proceso, se pasa lentamente un serpentín caliente a lo largo de una barra de silicio, como muestra la figura 22.44 ◀; con lo que se funde una banda estrecha del elemento. Conforme el área fundida recorre poco a poco la longitud de la barra, las impurezas se concentran en la región fundida, siguiéndola hacia el extremo de la barra. La parte superior purificada de la barra se destina a la fabricación de dispositivos electrónicos.

Silicatos

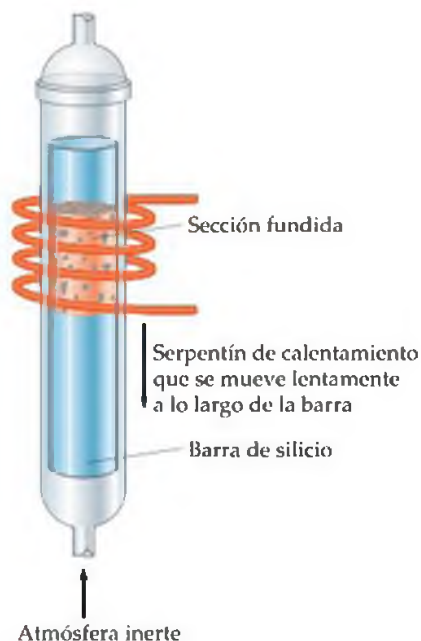
El dióxido de silicio y otros compuestos que contienen silicio y oxígeno representan casi el 90% de la corteza terrestre. Los **silicatos** son compuestos en los que el átomo de silicio está rodeado de forma tetraédrica por cuatro átomos de oxígeno, como muestra la figura 22.45(a) ▶. En los silicatos, el silicio se encuentra en su estado de oxidación más común, +4. El ion sencillo SiO_4^{4-} , el cual se conoce como ion ortosilicato, se encuentra en muy pocos minerales de silicato. Sin embargo, podemos considerar a los tetraedros de silicato como los “bloques de construcción” que se utilizan para formar estructuras minerales. Los tetraedros individuales están unidos entre sí por un átomo de oxígeno común que sirve como vértice de ambos tetraedros.

Podemos unir dos tetraedros de silicato, por ejemplo, compartiendo un átomo de oxígeno, como muestra la figura 22.45(b). La estructura resultante, conocida como ion **disilicato**, tiene dos átomos de Si y siete átomos de O. En todos los silicatos, el Si y el O están en los estados de oxidación +4 y -2, respectivamente, por lo que la carga general del ion debe ser consistente con estos estados de oxidación. Entonces, la carga del Si_2O_7 es $(2)(+4) + (7)(-2) = -6$; se trata del ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. El mineral **tortveitita** ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) contiene iones $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

En la mayoría de los minerales de silicato un gran número de tetraedros de silicato se unen para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. Por ejemplo, podemos conectar dos vértices de cada tetraedro con otros dos tetraedros para generar una cadena infinita con una estructura $\cdots\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdots$. Esta es

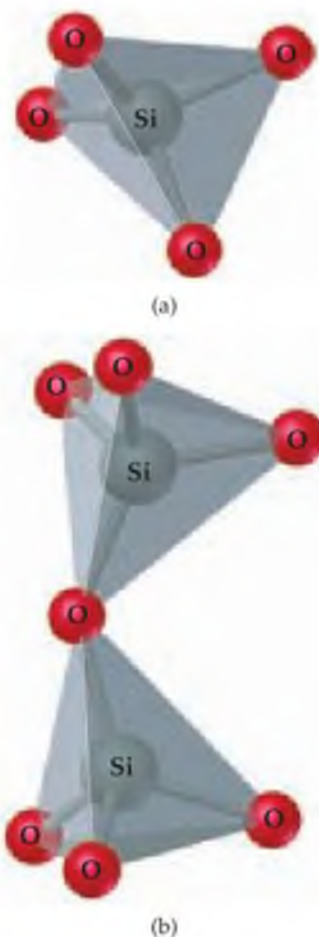


▲ **Figura 22.43 Silicio elemental.** Para fabricar dispositivos electrónicos, se funde silicio en polvo y se estira para formar un solo cristal mediante refinación por zonas (arriba). Se cortan del cristal obleas de silicio (abajo) y posteriormente se tratan mediante una serie de técnicas especiales para producir diversos dispositivos electrónicos.



▲ **Figura 22.44 Aparato para refinación por zonas.**

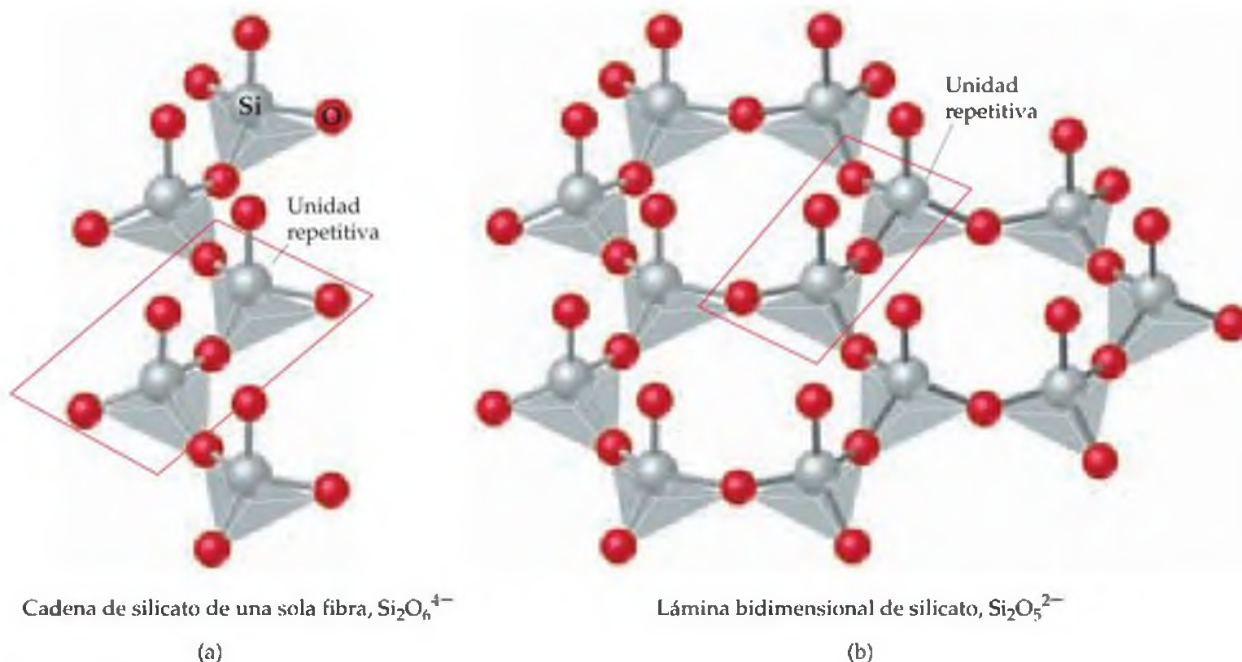
► **Figura 22.45 Estructuras de los silicatos.** (a) Estructura del tetraedro de SiO_4 del ion SiO_4^{4-} . Este ion se encuentra en varios minerales, incluyendo el circón (ZrSiO_4). (b) Estructura geométrica del ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, el cual se forma cuando dos tetraedros de SiO_4 comparten un átomo de oxígeno en un vértice. Este ion está presente en varios minerales, incluyendo la hardistonita, $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$.



estructura, llamada cadena de silicato de una sola fibra, está representada en la figura 22.46(a) ▼. Como se muestra, esta cadena puede visualizarse como unidades repetidas del ion $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ o, en términos de su fórmula más sencilla, SiO_3^{2-} . El mineral *enstatita* (MgSiO_3) consiste en filas de cadenas de silicato de una sola fibra con iones Mg^{2+} entre las fibras para balancear la carga.

En la figura 22.46(b), cada tetraedro de silicato está enlazado con otros tres, formando una estructura laminar bidimensional infinita. La fórmula más sencilla de esta lámina infinita es $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. El mineral *talco* tiene la fórmula $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ y se basa en esta estructura laminar. Los iones Mg^{2+} y OH^- se encuentran entre las láminas de silicato. La sensación resbaladiza del polvo de talco se debe a que las láminas de silicato se deslizan relativamente entre sí, de forma parecida a como las láminas de átomos de carbono se deslizan en el grafito, lo que le da a éste sus propiedades lubricantes. ∞ (Sección 11.8)

Asbesto es un término general que se aplica a un grupo de minerales fibrosos de silicato. Estos minerales poseen arreglos parecidos a cadenas de tetraedros de silicato o estructuras laminares en las cuales las láminas se forman en rollos. El resultado es que los minerales tienen un carácter fibroso, como muestra la figura 22.47 ▼. Los minerales de asbesto se han utilizado mucho como aislantes térmicos, especialmente en aplicaciones de alta temperatura, debido a la gran estabilidad química de la estructura de silicato. Además, las fibras pueden tejerse para fabricar ropa de asbesto, la cual puede utilizarse en cortinas a prueba de fuego y otras aplicaciones. Sin embargo, la estructura fibrosa de los minerales de asbesto representa un riesgo para la salud. Fibras de asbesto diminutas penetran con facilidad en los tejidos blandos, como los pulmones, en donde pueden ocasionar diversas enfermedades, incluyendo el cáncer. Por lo tanto, el uso de asbesto como material de construcción común se ha discontinuado.



▲ **Figura 22.46 Cadenas y láminas de silicatos.** Las estructuras de silicato consisten en tetraedros enlazados a través de sus vértices por medio de un átomo de oxígeno compartido. (a) Representación de una cadena infinita de silicato de una sola fibra. Cada tetraedro está enlazado a otros dos. El cuadro muestra la unidad repetitiva de la cadena, la cual es similar a la celda unitaria de los sólidos (Sección 11.7); la cadena puede considerarse como un número infinito de unidades repetitiva, colocadas unas al lado de las otras. La unidad repetitiva tiene una fórmula de $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ o la fórmula más sencilla SiO_3^{2-} . (b) Representación de una estructura laminar bidimensional. Cada tetraedro está enlazado a otros tres. La unidad repetitiva de la lámina tiene la fórmula $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.



▲ **Figura 22.47** Asbesto en serpentina. Observe el carácter fibroso de este mineral de silicato.

Cuando los cuatro vértices de cada tetraedro de SiO_4 están enlazados a otros tetraedros, la estructura se amplía a tres dimensiones. Este enlazamiento de los tetraedros forma el cuarzo (SiO_2), el cual aparece en dos dimensiones en la figura 11.30(a). Debido a que la estructura está fija en un arreglo tridimensional muy parecido al diamante [Figura 11.41(a)], el cuarzo es más duro que los silicatos de tipo fibroso o laminar.

■ EJERCICIO RESUELTO 22.10 | Cómo determinar una fórmula empírica

El mineral *crisotilo* es un mineral de asbesto no carcinógeno que se basa en la estructura laminar de la figura 22.46(b). Además del tetraedro de silicato, el mineral contiene iones Mg^{2+} y OH^- . Un análisis del mineral muestra que hay 1.5 átomos de Mg por átomo de Si. ¿Cuál es la fórmula empírica del crisotilo?

SOLUCIÓN

Análisis: Se describe un mineral que tiene una estructura laminar de silicato con iones Mg^{2+} y OH^- para balancear la carga, y 1.5 átomos de Mg por cada átomo de Si. Se nos pide escribir la fórmula empírica del mineral.

Estrategia: Como muestra la figura 22.46(b), la estructura laminar del silicato está basada en el ion $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Primero añadimos Mg^{2+} para dar la relación adecuada Mg/Si. Después añadimos iones OH^- para obtener un compuesto neutro.

Resolución: La observación de que la relación Mg:Si es igual a 1.5 es consistente con tres iones Mg^{2+} por ion $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. La adición de tres iones Mg^{2+} formaría $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)^{4+}$. Para lograr un balance de carga en el mineral, debe haber cuatro iones OH^- por cada ion $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Entonces, la fórmula del crisotilo es $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Debido a que esto no puede reducirse a una fórmula más simple, ésta es la fórmula empírica.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ion ciclosilicato consiste en tres tetraedros de silicato enlazados en un anillo. El ion contiene tres átomos de Si y nueve átomos de O. ¿Cuál es la carga general del ion?

Respuesta: 6^- .

Vidrio

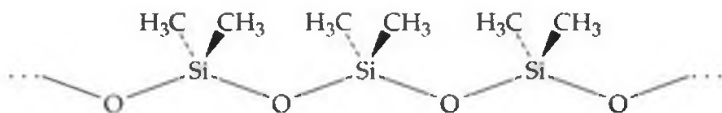
El cuarzo se funde aproximadamente a 1600°C , formando un líquido pegajoso. Durante la fusión se rompen muchos enlaces silicio-oxígeno. Cuando el líquido se enfría rápido, los enlaces silicio-oxígeno vuelven a formarse antes de que los átomos hayan podido acomodarse en una forma regular. Como resultado se obtiene un sólido amorfo, conocido como vidrio de cuarzo o vidrio de sílice (vea la figura 11.30). Es posible agregar muchas sustancias diferentes al SiO_2 para conseguir que se funda a una temperatura baja. El vidrio común utilizado en ventanas y botellas se conoce como vidrio de soda-cal. Éste contiene CaO y Na_2O además del SiO_2 de la arena. El CaO y Na_2O se producen por el calentamiento de dos productos químicos económicos, piedra caliza (CaCO_3) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Estos carbonatos se descomponen a temperaturas elevadas:



Se pueden agregar otras sustancias al vidrio de soda-cal para darle color o cambiar sus propiedades de distintas maneras. Por ejemplo, la adición de CoO produce el color azul intenso del “vidrio de cobalto”. La sustitución de Na_2O por K_2O da como resultado un vidrio más duro que tiene un punto de fusión más elevado. Al reemplazar CaO por PbO da como resultado un vidrio de “cristal de plomo” más denso, con un índice de refracción más elevado. El cristal de plomo se utiliza en la cristalería para decoración; el índice de refracción más elevado le da a este vidrio una apariencia particularmente brillante. La adición de óxidos no metálicos, como B_2O_3 y P_4O_{10} , los cuales forman estructuras de red relacionadas con los silicatos, también cambia las propiedades del vidrio. La adición de B_2O_3 genera un vidrio con un punto de fusión más elevado y una mayor capacidad para soportar cambios de temperatura. Estos vidrios, que se venden comercialmente bajo marcas como Pyrex® y Kimax®, se utilizan cuando la resistencia al choque térmico es importante, como en el material de vidrio para laboratorio o en las cafeteras.

Silicones

Los silicones consisten en cadenas O—Si—O en las cuales las posiciones de enlace restantes de cada silicio están ocupadas por grupos orgánicos como el CH₃. Las cadenas terminan con grupos —Si(CH₃)₃:



De acuerdo con la longitud de la cadena y el grado de entrecruzamiento entre las cadenas, los silicones pueden ser aceites o materiales tipo caucho. Los silicones no son tóxicos y tienen buena estabilidad ante el calor, luz, oxígeno y agua. Se utilizan de manera comercial en una gran variedad de productos, incluyendo los lubricantes, ceras para automóviles, selladores y empaques. También se utilizan para telas a prueba de agua. Cuando se aplican en telas, los átomos de oxígeno forman enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas sobre la superficie de la tela. Los grupos orgánicos hidrofóbicos (repelentes al agua) del silicón quedan orientados en dirección contraria a la superficie, como una barrera.

22.11 EL BORO

El boro es el único elemento del grupo 3A que puede considerarse no metálico. El elemento tiene una estructura de red extendida. Su punto de fusión (2300 °C) es intermedio entre el del carbono (3550 °C) y el del silicio (1410 °C). La configuración electrónica del boro es [He]2s²2p¹.

En una familia de compuestos llamados **boranos**, las moléculas contienen sólo boro e hidrógeno. El borano más sencillo es el BH₃. Esta molécula sólo contiene seis electrones de valencia y por lo tanto es una excepción a la regla del octeto. (Sección 8.7) Como resultado, el BH₃ reacciona consigo mismo para formar **diborano** (B₂H₆). Esta reacción puede considerarse una reacción ácido-base de Lewis (Sección 16.11), en la cual un par de electrones enlazantes B—H de cada molécula de BH₃ se dona a la otra. Como resultado, el diborano es una molécula inusual en la que los átomos de hidrógeno parecen formar dos enlaces (Figura 22.48 ▶).

El compartimiento de átomos de hidrógeno entre los dos átomos de boro compensa hasta cierto punto la deficiencia de electrones de valencia alrededor de cada átomo de boro. No obstante, el diborano es una molécula muy reactiva, espontáneamente inflamable en el aire. La reacción de B₂H₆ con O₂ es demasiado exotérmica.



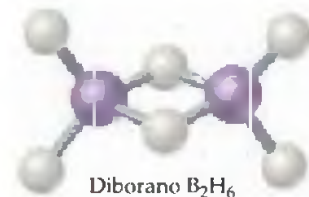
Otros boranos, como el pentaborano (B₅H₉), también son muy reactivos. En alguna época se contempló la posibilidad de utilizar a los boranos como combustible sólido para los cohetes.

El boro y el hidrógeno también forman una serie de aniones, conocidos como **aniones borano**. Las sales del ion borohidruro (BH₄[−]) se utilizan mucho como agentes reductores. Por ejemplo, el borohidruro de sodio (NaBH₄) es un agente reductor que se utiliza comúnmente con ciertos compuestos orgánicos, y lo estudiará de nuevo si toma un curso de química orgánica.

El único óxido de boro importante es el óxido bórico (B₂O₃). Esta sustancia es el anhídrido del ácido bórico, el cual podemos escribir como H₃BO₃ o B(OH)₃. El ácido bórico es un ácido tan débil ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$) que las disoluciones de H₃BO₃ se utilizan para lavado de ojos. Después de calentarlo, el ácido bórico pierde agua mediante una reacción de condensación parecida a la que describimos en la sección 22.8 para el fósforo:



	3A
	5 B
	13 Al
	31 Ga
	49 In
	81 Tl

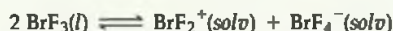


▲ **Figura 22.48 Estructura del diborano (B₂H₆).** Dos de los átomos de H actúan como puente entre los dos átomos de B y generan un centro plano B₂H₂ a la molécula. Dos de los átomos de H restantes se encuentran en cualquiera de los lados del centro de B₂H₂ y forman un ambiente de enlace casi tetraédrico en torno a los átomos de B.

El ácido diprótico $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ se conoce como ácido tetrabórico. La sal de sodio hidratada, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, llamada bórax, se encuentra en depósitos de lagos secos en California y también puede prepararse fácilmente a partir de otros minerales de boro. Las disoluciones de bórax son alcalinas y la sustancia se utiliza en varios productos de lavandería y limpieza.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

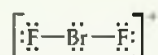
El compuesto interhalógeno BrF_3 es un líquido volátil de color amarillo pálido. El compuesto presenta una conductividad eléctrica apreciable, debido a la autoionización.



(a) ¿Cuáles son las estructuras moleculares de los iones BrF_2^+ y BrF_4^- ? (b) La conductividad eléctrica del BrF_3 disminuye cuando aumenta la temperatura. ¿La autoionización es un proceso exotérmico o endotérmico? (c) Una característica química del BrF_3 es que actúa como un ácido de Lewis frente a iones fluoruro. ¿Qué esperamos que ocurra cuando se disuelve KBr en BrF_3 ?

SOLUCIÓN

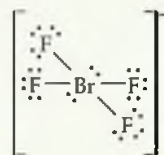
(a) El ion BrF_2^+ tiene un total de $7 + 2(7) - 1 = 20$ electrones de la capa de valencia. La estructura de Lewis para el ion es



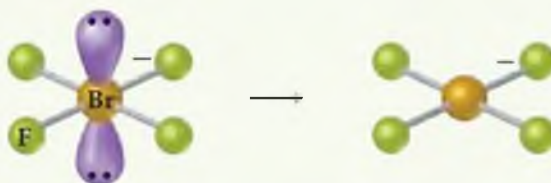
Como hay cuatro dominios de pares de electrones alrededor del átomo central Br, la geometría de pares electrónicos resultante es tetraédrica. ∞ (Sección 9.2) Debido a que los pares enlazantes de los electrones ocupan dos de estos dominios, la geometría molecular no es lineal.



El ion BrF_4^- tiene un total de $7 + 4(7) + 1 = 36$ electrones, lo que da lugar a la siguiente estructura de Lewis.

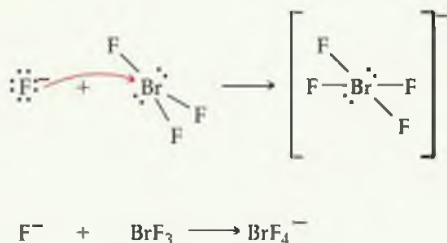


Debido a que en este ion hay seis dominios de pares de electrones alrededor del átomo central Br, la geometría de pares electrónicos es octaédrica. Los dos pares de electrones no enlazantes se ubican en posiciones opuestas en el octaedro, lo que genera una geometría molecular cuadrada plana.



(b) La observación de que la conductividad disminuye conforme aumenta la temperatura indica que a temperatura más elevada hay menos iones presentes en la disolución. Por lo tanto, un aumento en la temperatura ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, este desplazamiento indica que la reacción es exotérmica cuando avanza de izquierda a derecha. ∞ (Sección 15.7)

(c) Un ácido de Lewis es un aceptor de pares de electrones. ∞ (Sección 16.11) El ion fluoruro tiene cuatro pares de electrones en su capa de valencia y puede actuar como una base de Lewis (un donador de pares de electrones). De este modo, podemos pensar que ocurre la siguiente reacción:



REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 22.1 La tabla periódica es útil para organizar y recordar la química descriptiva de los elementos. Entre los elementos de un grupo dado, el tamaño aumenta conforme aumenta el número atómico, y disminuye la electronegatividad y la energía de ionización. El carácter no metálico es paralelo a la electronegatividad, de modo que los elementos con mayor carácter no metálico se encuentran en la parte superior derecha de la tabla periódica.

Entre los elementos no metálicos, el primer miembro de cada grupo difiere de manera notable de los otros miembros; forma un máximo de cuatro enlaces con otros átomos y presenta una mayor tendencia a formar enlaces π que los elementos más pesados en su grupo.

Debido a que el O_2 y el H_2O son abundantes en nuestro mundo, nos enfocamos en dos tipos de reacciones importantes y generales cuando explicamos los no metales: la oxidación por O_2 y las reacciones de transferencia de protones que involucran H_2O o disoluciones acuosas.

Sección 22.2 El hidrógeno tiene tres isótopos: el **protio** (^1H), **deuterio** (^2H) y **tritio** (^3H). El hidrógeno no es miembro de algún grupo periódico en particular, aunque por lo general se coloca arriba del litio. El átomo de hidrógeno puede perder un electrón, y formar H^+ , o ganar uno, para formar H^- (el ion hidruro). Debido a que el enlace $\text{H}-\text{H}$ es muy fuerte, el H_2 prácticamente no reacciona, a menos que se active por calor o mediante un catalizador. El hidrógeno forma un enlace muy fuerte con el oxígeno, de manera que las reacciones de H_2 con compuestos que contienen oxígeno por lo general originan la formación de H_2O . Debido a que los enlaces del CO y el CO_2 son aún más fuertes que el enlace $\text{O}-\text{H}$, la reacción de H_2O con carbono o ciertos compuestos orgánicos derivan en la formación de H_2 . El ion $\text{H}^+(\text{ac})$ es capaz de oxidar muchos metales, y formar $\text{H}_2(\text{g})$. La electrólisis del agua también forma $\text{H}_2(\text{g})$.

Los compuestos binarios del hidrógeno son de tres tipos generales: **hidruros iónicos** (formados por metales activos), **hidruros metálicos** (formados por metales de transición) e **hidruros moleculares** (formados por no metales). Los hidruros iónicos contienen al ion H^- ; debido a que este ion es extremadamente básico, los hidruros iónicos reaccionan con H_2O para formar H_2 y OH^- .

Secciones 22.3 y 22.4 Los gases nobles (Grupo 8A) presentan una reactividad química muy limitada, debido a la estabilidad excepcional de sus configuraciones electrónicas. Los fluoruros y óxidos de xenón y el KrF_2 son los compuestos mejor establecidos de los gases nobles.

Los halógenos (Grupo 7A) se presentan como moléculas diatómicas. Todos excepto el flúor exhiben estados de oxidación que varían de -1 a $+7$. El flúor es el elemento más electronegativo, de manera que está restringido a los estados de oxidación 0 y -1 . El poder oxidante del elemento (la tendencia para formar el estado de oxidación -1) disminuye al descender por el grupo. Los halogenuros de hidrógeno se encuentran entre los compuestos más útiles de estos elementos; estos gases se disuelven en agua para formar ácidos halohídricos, tales como el $\text{HCl}(\text{ac})$. El ácido fluorhídrico reacciona con la sílice. Los **interhalógenos** son compuestos formados entre dos elementos halógenos diferentes. El cloro, el bromo y el yodo forman una serie de oxiácidos, en los cuales el átomo de halógeno se encuentra en un estado de oxidación positivo. Estos compuestos y sus oxianiones asociados son agentes oxidantes fuertes.

Secciones 22.5 y 22.6 El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3 (ozono). El ozono es inestable comparado con el O_2 , y es un agente oxidante más fuerte que el O_2 . La mayoría de las reacciones de O_2 forman óxidos, compuestos en los cuales el oxígeno se encuentra en el estado de oxidación -2 .

Por lo general, los óxidos de los no metales solubles producen en general disoluciones acuosas ácidas; se les llama **anhídridos ácidos** u **óxidos ácidos**. Por el contrario, los óxidos metálicos solubles producen disoluciones básicas y se llaman **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. Muchos óxidos metálicos que no son solubles en agua se disuelven en ácido, acompañados por la formación de H_2O . Los peróxidos contienen enlaces $\text{O}-\text{O}$ y el oxígeno se encuentra en un estado de oxidación -1 . Los peróxidos son inestables, y se descomponen en O_2 y óxidos. En dichas reacciones los peróxidos se oxidan y se reducen simultáneamente, un proceso llamado **desproporción**. Los **superóxidos** contienen el ion O_2^- en el cual el oxígeno se encuentra en un estado de oxidación $-\frac{1}{2}$.

El azufre es el más importante de los demás elementos del grupo 6A. Tiene varias formas alotrópicas; el más estable a temperatura ambiente consiste en anillos S_8 . El azufre forma dos óxidos, SO_2 y SO_3 , y ambos son importantes contaminantes ambientales. El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico, el compuesto de azufre más importante y el compuesto químico industrial que se produce más. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y un buen agente deshidratante. El azufre forma además varios oxianiones, como los iones SO_3^{2-} (sulfito), SO_4^{2-} (sulfato) y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfato). El azufre se encuentra combinado con muchos metales como el sulfuro, en donde el azufre tiene un estado de oxidación -2 . Con frecuencia estos compuestos reaccionan con ácidos para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual tiene un olor a huevo podrido.

Secciones 22.7 y 22.8 El nitrógeno se encuentra en la atmósfera como moléculas de N_2 . El nitrógeno molecular es químicamente muy estable debido al fuerte enlace $\text{N}=\text{N}$. El nitrógeno molecular se puede convertir en amoníaco mediante el proceso Haber. Una vez que se produce el amoníaco, se puede convertir en un gran número de compuestos que exhiben estados de oxidación de nitrógeno que van de -3 a $+5$. La conversión industrial más importante del amoníaco es el **proceso Ostwald**, en el cual el amoníaco se oxida en ácido nítrico (HNO_3). El nitrógeno tiene tres óxidos importantes: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). El ácido nitroso (HNO_2) es un ácido débil; su base conjugada es el ion nitrito (NO_2^-). Otro compuesto importante del nitrógeno es la hidracina (N_2H_4).

El fósforo es el más importante de los elementos restantes del grupo 5A. Se presenta en la naturaleza en los minerales de fosfato. El fósforo tiene varios alótropos, como el fósforo blanco, el cual consiste en un tetraedro de P_4 . En la reacción con los halógenos, el fósforo forma trihalogenuros

(PX_3) y pentahalogenuros (PX_5). Estos compuestos experimentan hidrólisis para producir un oxiácido de fósforo y HX . El fósforo forma dos óxidos, P_4O_6 y P_4O_{10} . Sus ácidos correspondientes, el ácido fosforoso y el ácido fosfórico experimentan **reacciones de condensación** al calentarse. Los compuestos de fósforo son importantes en bioquímica y como fertilizantes.

Secciones 22.9 y 22.10 Entre los alótropos del carbono se encuentran el diamante, grafito y buckminsterfullereno (de la familia de compuestos del fullereno). Los nanotubos de carbono son una forma menos definida de carbono relacionada con los fullerenos. Las formas amorfas del carbono incluyen el **carbón vegetal** y el **negro de carbón**. El carbono forma dos óxidos comunes, CO y CO_2 . Las disoluciones acuosas de CO_2 producen el ácido carbónico (H_2CO_3) el cual es un ácido diprótico débil, que es el ácido que da origen a las sales de hidrogenocarbonato y carbonato. Los compuestos binarios del carbono se llaman **carburos**. Los carburos pueden ser iónicos, intersticiales o covalentes. El carburo de calcio (CaC_2) contiene el ion acetiluro (C_2^{2-}) fuertemente básico, el cual reacciona con agua para formar acetileno. Otros importantes compuestos inorgánicos del carbono incluyen al cianuro de hidrógeno (HCN) y disulfuro de carbono (CS_2).

Los demás elementos del grupo 4A muestran una gran diversidad en sus propiedades físicas y químicas. El silicio, el segundo elemento más abundante, es un semiconductor. Éste reacciona con Cl_2 para formar SiCl_4 , un líquido a temperatura ambiente. El silicio forma enlaces $\text{Si}-\text{O}$ fuertes y por lo tanto se presenta en diversos minerales de silicato. Los **silicatos** constan de tetraedros de SiO_4 enlazados entre sí a sus vértices para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. El silicato tridimensional más común es el cuarzo (SiO_2). El **vidrio** es una forma (no cristalina) amorfa del SiO_2 . Los **silicones** contienen cadenas $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ con grupos orgánicos unidos a los átomos de Si. Al igual que el silicio, el germanio es un metaloide; el estaño y el plomo son metálicos.

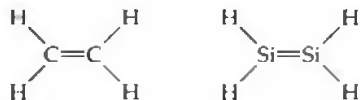
Sección 22.11 El boro es el único elemento del grupo 3A que es un no metal. Forma una variedad de compuestos con el hidrógeno llamados hidruros de boro, o **boranos**. El diborano (B_2H_6) tiene una estructura inusual con dos átomos de hidrógeno que actúan como puente entre los dos átomos de boro. Los boranos reaccionan con oxígeno para formar óxido bórico (B_2O_3), en el cual el boro tiene un estado de oxidación $+3$. El óxido bórico es el anhídrido del ácido bórico (H_3BO_3). El ácido bórico puede experimentar con facilidad reacciones de condensación.

HABILIDADES CLAVE

- Utilizar las tendencias periódicas para explicar las diferencias básicas entre los elementos de un grupo o un periodo.
- Explicar las formas en las que el primer elemento de un grupo difiere de sus elementos siguientes en el grupo.
- Determinar las configuraciones electrónicas, los números de oxidación y las formas moleculares.
- Conocer las fuentes de los no metales comunes, la manera de obtenerlos y cómo se utilizan.
- Comprender cómo los ácidos fosfórico y fosforoso experimentan reacciones de condensación.
- Explicar la forma en que los enlaces y las estructuras de los silicatos se relacionan con sus fórmulas y propiedades químicas.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

- 22.1 Una de estas estructuras es un compuesto inestable; el otro no lo es. Identifique el compuesto estable y explique por qué es estable. Explique por qué el otro compuesto no es estable. [Sección 22.1]



- 22.2 (a) Identifique el tipo de reacción química que representa el diagrama de abajo. (b) Coloque las cargas apropiadas sobre las especies químicas en ambos lados de la ecuación. (c) Escriba la ecuación química para la reacción. [Sección 22.1]

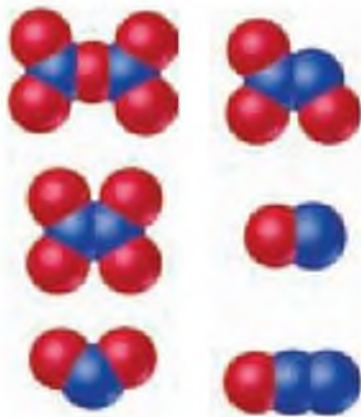


- 22.3 ¿Cuáles de las siguientes especies químicas (podría existir más de una) son más susceptibles de tener la estructura que aparece abajo: (a) XeF_4 , (b) BrF_4^+ , (c) SiF_4 , (d) TeCl_4 , (e) HClO_4 ? Los colores que aparecen no reflejan la identidad de ningún elemento. [Secciones 22.3, 22.4, 22.6 y 22.10]

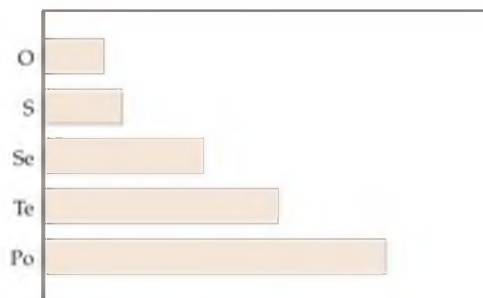


- 22.4 Dibuje un perfil de energía para la reacción que aparece en la ecuación 22.24, asumiendo que la barrera de disociación del $\text{O}_3(\text{g})$ es 115 kJ. [Sección 22.5]

- 22.5 Escriba la fórmula molecular y la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes óxidos de nitrógeno: [Sección 22.7]

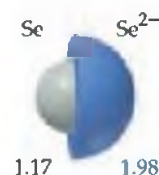
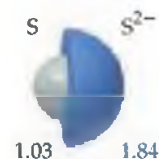


- 22.6 ¿Qué propiedad de los elementos del grupo 6A podría ser la que aparece representada en la siguiente gráfica: (a) electronegatividad, (b) primera energía de ionización, (c) densidad, (d) entalpía del enlace sencillo $\text{X}-\text{X}$, (e) afinidad electrónica? Explique su respuesta. [Secciones 22.5 y 22.6]



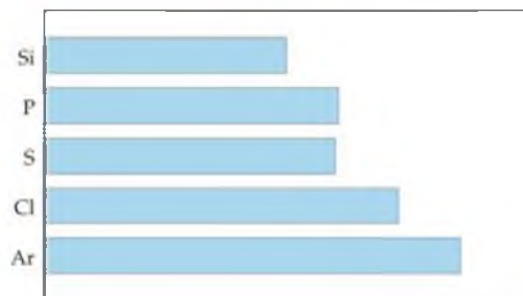
- 22.7 Los radios atómicos y iónicos de los primeros tres elementos del grupo 6A son

Elemento	Radio atómico (pm)	Radio iónico (pm)
O	73	140
S	103	184
Se	117	198



- (a) Explique por qué el radio atómico aumenta al desplazarse hacia abajo del grupo. (b) Explique por qué los radios iónicos son mayores que los radios atómicos. (c) ¿Cuál de los tres aniones esperaría que fuera la base más fuerte en agua? Explique su respuesta. [Secciones 22.5 y 22.6]

- 22.8 ¿Qué propiedad de los elementos no metálicos del tercer periodo están representados en la gráfica que aparece a continuación: (a) primera energía de ionización, (b) radio atómico, (c) electronegatividad, (d) punto de fusión, (e) entalpía del enlace sencillo $\text{X}-\text{X}$? Explique tanto su elección como el motivo por el cual las demás opciones serían incorrectas. [Secciones 22.3, 22.4, 22.6, 22.8 y 22.10]



- 22.9 A continuación aparecen las estructuras del fósforo blanco y el rojo. Explique, mediante estos modelos estructurales, por qué el fósforo blanco es mucho más reactivo que el fósforo rojo. [Sección 22.8]

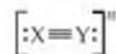


Fósforo blanco



Fósforo rojo

- 22.10 (a) Represente las estructuras de Lewis para al menos cuatro especies químicas que tengan la fórmula general:



donde X y Y pueden ser iguales o diferentes, y n puede tener cualquier valor de +1 a -2. (b) ¿Cuál de los compuestos tiene más probabilidad de ser la base de Brønsted-Lowry más fuerte? Explique su respuesta. [Secciones 22.1, 22.7 y 22.9]

EJERCICIOS

Tendencias periódicas y reacciones químicas

- 22.11 Identifique cada uno de los siguientes elementos como metal, no metal o metaloide: (a) fósforo, (b) estroncio, (c) manganeso, (d) selenio, (e) rodio, (f) criptón.
- 22.12 Identifique cada uno de los siguientes elementos como metal, no metal o metaloide: (a) galio, (b) molibdeno, (c) telurio, (d) arsénico, (e) xenón, (f) cadmio.
- 22.13 Considere los elementos O, Ba, Co, Be, Br y Se. A partir de esta lista seleccione el elemento que (a) es el más electronegativo, (b) exhibe un estado de oxidación máximo de +7, (c) pierde un electrón con más facilidad, (d) forma enlaces π con más facilidad, (e) es un metal de transición.
- 22.14 Considere los elementos Li, K, Cl, C, Ne y Ar. A partir de esta lista seleccione el elemento que (a) es más electronegativo, (b) tiene el carácter metálico más grande, (c) forma un ion positivo con más facilidad, (d) tiene el radio atómico más pequeño, (e) forma enlaces π con mayor facilidad.
- 22.15 Explique las siguientes observaciones: (a) El compuesto fluoruro más grande formado por el nitrógeno es el NF_3 , mientras que el fósforo forma fácilmente PF_5 . (b) Aunque el CO es un compuesto muy conocido, el SiO no existe bajo condiciones ordinarias. (c) El AsH_3 es un agente reductor más fuerte que el NH_3 .
- 22.16 Explique las siguientes observaciones: (a) El HNO_3 es un agente oxidante más fuerte que el H_3PO_4 . (b) El silicio puede formar un ion con seis átomos de flúor, SiF_6^{2-} , mientras que el carbono es capaz de enlazarse con un máximo de cuatro, CF_4 . (c) Existen tres compuestos formados por carbono e hidrógeno que contienen dos átomos de carbono cada uno (C_2H_2 , C_2H_4 , y C_2H_6), mientras que el silicio forma sólo un compuesto análogo (Si_2H_6).
- 22.17 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
- $\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 - $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{AlP}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 - $\text{Na}_2\text{S}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow$
- 22.18 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
- $\text{NaOCH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 - $\text{CuO}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow$
 - $\text{WO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{NH}_2\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 - $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$

Hidrógeno, los gases nobles y los halógenos

- 22.19 (a) Escriba los nombres y los símbolos químicos de los tres isótopos del hidrógeno. (b) Mencione los isótopos en orden decreciente de abundancia natural.
- 22.20 ¿Cuál isótopo del hidrógeno es radiactivo? Escriba la ecuación nuclear para la desintegración radiactiva de este isótopo.
- 22.21 Mencione una razón por la cual el hidrógeno se puede colocar junto con los elementos del grupo 1A de la tabla periódica.
- 22.22 ¿Por qué las propiedades del hidrógeno son diferentes a las de los elementos de los grupos 1A o 7A?
- 22.23 Escriba la ecuación balanceada para la preparación de H_2 mediante (a) Mg y un ácido, (b) carbono y vapor de agua, (c) metano y vapor de agua.
- 22.24 Mencione (a) tres medios comerciales para producir H_2 , (b) tres usos industriales del H_2 .

22.25 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

- (a) $\text{NaH}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (b) $\text{Fe}(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow$
 (c) $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow$
 (d) $\text{Na}(l) + \text{H}_2(g) \longrightarrow$
 (e) $\text{PbO}(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow$

22.26 Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones (algunas de éstas son análogas a las reacciones que aparecen en el capítulo). (a) El aluminio metálico reacciona con ácido para formar hidrógeno gaseoso. (b) El vapor de agua reacciona con magnesio metálico para obtener óxido de magnesio e hidrógeno. (c) El óxido de manganeso(IV) se reduce a óxido de manganeso(II) mediante hidrógeno gaseoso. (d) El hidruro de calcio reacciona con agua para generar hidrógeno gaseoso.

22.27 Identifique los siguientes hidruros como iónicos, metálicos o moleculares: (a) BaH_2 , (b) H_2Te , (c) $\text{TiH}_{1.7}$.

22.28 Identifique los siguientes hidruros como iónicos, metálicos o moleculares: (a) B_2H_6 , (b) RbH , (c) $\text{ThH}_{1.5}$.

22.29 Describa dos características del hidrógeno que lo hagan favorable para utilizarlo como una fuente general de energía en vehículos.

22.30 ¿Es posible que el hidrógeno fuera una buena base para una economía de combustible si las únicas fuentes disponibles fuesen el craqueo del gas natural y la conversión del etanol a partir de grano? Explique su respuesta.

22.31 ¿Por qué el xenón forma compuestos estables con el flúor, mientras que el argón no lo hace?

22.32 ¿Por qué existen tan pocos compuestos con gases nobles?

22.33 Escriba la fórmula química para cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del halógeno o del átomo de gas noble en cada uno: (a) ion clorato, (b) ácido yodhídrico, (c) tricloruro de yodo, (d) hipoclorito de sodio, (e) ácido perclórico, (f) tetrafluoruro de xenón.

22.34 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes, e indique el estado de oxidación del halógeno o del átomo de

gas noble en cada caso, (a) hipobromito de calcio, (b) ácido bromico, (c) trióxido de xenón, (d) ion perclorato, (e) ácido yodoso, (f) pentafluoruro de yodo.

22.35 Identifique los siguientes compuestos: (a) $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$, (b) HClO_2 , (c) XeF_6 , (d) BrF_5 , (e) XeOF_4 , (f) HIO_3 (identificado como un ácido).

22.36 Identifique los siguientes compuestos (a) KClO_3 , (b) $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, (c) AlCl_3 , (d) HBrO_3 , (e) H_5IO_6 , (f) XeF_4 .

22.37 Explique cada una de las siguientes observaciones: (a) A temperatura ambiente el I_2 es un sólido, el Br_2 es un líquido, y el Cl_2 y F_2 son gases. (b) El F_2 no puede prepararse mediante la oxidación electrolítica de las disoluciones acuosas de F^- . (c) El punto de ebullición del HF es mucho más alto que los de otros halogenuros de hidrógeno. (d) Los halógenos disminuyen su poder de oxidación en el orden $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

22.38 Explique las siguientes observaciones: (a) para un estado de oxidación dado, la fuerza ácida del oxiaácido en una disolución acuosa disminuye en el orden cloro > bromo > yodo. (b) El ácido fluorhídrico no se puede almacenar en botellas de vidrio. (c) El HI no se puede preparar mediante el tratamiento de NaI con ácido sulfúrico. (d) El interhalógeno ICl_3 es conocido, pero el BrCl_3 no lo es.

[22.39] El perclorato de amonio sigue siendo un contaminante importante del suelo y de los suministros de agua, aun después de décadas de haber llegado al ambiente. ¿Qué puede concluir con respecto a la estabilidad del anión perclorato?, ¿qué característica de la estructura del anión podría promover esta gran estabilidad, aun cuando el perclorato es un agente oxidante fuerte?

[22.40] Eliminar el perclorato de los suministros de agua es difícil. Sin embargo, los microorganismos presentes de manera natural son capaces de destruir el perclorato de una disolución en minutos. ¿Cuál cree que es el tipo de reacción que ocurre en los microorganismos, y cuál sería su predicción respecto al destino del ion perclorato en la reacción?

El oxígeno y los elementos del grupo 6A

22.41 (a) Mencione tres usos industriales del O_2 . (b) Mencione dos usos industriales del O_3 .

22.42 Represente la estructura de Lewis del ozono. Explique por qué el enlace $\text{O}-\text{O}$ (1.28 Å) es más largo en el ozono que en el O_2 (1.21 Å).

22.43 Escriba la ecuación balanceada de cada una de las siguientes reacciones. (a) Al calentarse el óxido de mercurio(II), se descompone para formar O_2 y metal mercurio. (b) Cuando el nitrato de cobre(II) se calienta mucho, se descompone para formar óxido de cobre(II), dióxido de nitrógeno y oxígeno. (c) El sulfuro de plomo(II), $\text{PbS}(s)$ reacciona con ozono para formar $\text{PbSO}_4(s)$ y $\text{O}_2(g)$. (d) Cuando se calienta en el aire, $\text{ZnS}(s)$ se convierte en ZnO . (e) El peróxido de potasio reacciona con $\text{CO}_2(g)$ para generar carbonato de potasio y O_2 .

22.44 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

- (a) $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (b) $\text{Al}_2\text{O}_3(s) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$
 (c) $\text{Na}_2\text{O}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (d) $\text{N}_2\text{O}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$

- (e) $\text{KO}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (f) $\text{NO}(g) + \text{O}_3(g) \longrightarrow$

22.45 Prediga si cada una de los siguientes óxidos es ácido, básico, anfótero o neutro: (a) NO_2 , (b) CO_2 , (c) Al_2O_3 , CaO .

22.46 Seleccione el miembro más ácido de cada uno de los pares siguientes: (a) Mn_2O_7 y MnO_2 , (b) SnO y SnO_2 , (c) SO_2 y SO_3 , (d) SiO_2 y SO_2 , (e) Ga_2O_3 y In_2O_3 , (f) SO_2 y SeO_2 .

22.47 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación de cada uno de los elementos del grupo 6A: (a) ácido selenoso, (b) sulfito ácido de potasio, (c) telururo de hidrógeno, (d) disulfuro de carbono, (e) sulfato de calcio.

22.48 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación de cada elemento del grupo 6A: (a) tetracloruro de azufre, (b) trióxido de selenio, (c) tiosulfato de sodio, (d) sulfuro de hidrógeno, (e) ácido sulfúrico.

- 22.49** En una disolución acuosa, el sulfuro de hidrógeno reduce al (a) Fe^{3+} a Fe^{2+} , (b) Br_2 a Br^- , (c) MnO_4^- a Mn^{2+} , (d) HNO_3 a NO_2 . En todos los casos, bajo condiciones apropiadas, el producto es azufre elemental. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción.
- 22.50** Una disolución acuosa de SO_2 reduce (a) KMnO_4 acuoso a $\text{MnSO}_4(\text{ac})$, (b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso ácido a Cr^{3+} acuoso, (c) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ acuoso a mercurio metálico. Escriba las ecuaciones balanceadas para estas reacciones.
- 22.51** Escriba la estructura de Lewis para cada una de las siguientes especies químicas e indique la estructura de cada una: (a) SeO_3^{2-} ; (b) S_2Cl_2 ; (c) ácido clorosulfónico, HSO_3Cl (el cloro está enlazado al oxígeno).
- 22.52** El ion SF_3^- se forma cuando el $\text{SF}_4(\text{g})$ reacciona con sales de fluoruro que contienen cationes grandes, tales como $\text{CsF}(\text{s})$. Represente las estructuras de Lewis para SF_4 y SF_5^- , y prediga la estructura molecular de cada uno.
- 22.53** Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) El dióxido de azufre reacciona con agua. (b) El sulfuro de zinc sólido reacciona con ácido clorhídrico. (c) El azufre elemental reacciona con ion sulfito para formar tiosulfato. (d) El trióxido de azufre se disuelve en ácido sulfúrico.
- 22.54** Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones (es posible que sea necesario deducir uno o más de los productos de la reacción, pero deberá ser capaz de hacer una deducción razonable basándose en el estudio de este capítulo). (a) El selenuro de hidrógeno se puede preparar mediante la reacción de una disolución acuosa ácida de selenuro de aluminio. (b) El tiosulfato de sodio se utiliza para eliminar el exceso de Cl_2 de las telas blanqueadas con cloro. El ion tiosulfato forma SO_4^{2-} y azufre elemental, mientras que el Cl_2 se reduce a Cl^- .

Nitrógeno y los elementos del grupo 5A

- 22.55** Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno: (a) nitrito de sodio, (b) amoníaco, (c) óxido nitroso, (d) cianuro de sodio, (e) ácido nítrico, (f) dióxido de nitrógeno.
- 22.56** Escriba la fórmula química para cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno: (a) óxido nítrico, (b) hidracina, (c) cianuro de potasio, (d) nitrito de sodio, (e) cloruro de amonio, (f) nitrato de litio.
- 22.57** Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas y describa su geometría: (a) HNO_2 , (b) N_3^- , (c) N_2H_5^+ , (d) NO_3^- .
- 22.58** Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas y describa su geometría: (a) NH_4^+ , (b) NO_2^- , (c) N_2O , (d) NO_2 .
- 22.59** Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
- $\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 - $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 - $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 - $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow$
 - $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
- 22.60** Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) El ácido nítrico diluido reacciona con zinc metálico y forma óxido nitroso. (b) El ácido nítrico concentrado reacciona con azufre y forma dióxido de nitrógeno. (c) El ácido nítrico concentrado oxida al dióxido de azufre y forma óxido nítrico. (d) La hidracina se quema en presencia de flúor gaseoso en exceso, y forma NF_3 . (e) La hidracina reduce CrO_4^{2-} a $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ en una base (la hidracina se oxida a N_2).
- 22.61** Escriba las medias reacciones balanceadas para (a) la oxidación de ácido nitroso a ion nitrato en disolución ácida, (b) la oxidación de N_2 a N_2O en disolución ácida.
- 22.62** Escriba las medias reacciones balanceadas completas para (a) la reducción del ion nitrato a NO en disolución ácida, (b) la oxidación de HNO_2 a NO_2 en disolución ácida.
- 22.63** Escriba una fórmula molecular para cada compuesto e indique el estado de oxidación de los elementos del grupo 5A en cada fórmula: (a) ácido fosforoso, (b) ácido pirofosfórico, (c) tricloruro de antimonio, (d) arsenuro de magnesio, (e) pentóxido de difósforo.
- 22.64** Escriba la fórmula química de cada compuesto o ion e indique el estado de oxidación de los elementos del grupo 5A en cada fórmula: (a) ion fosfato, (b) ácido arsenoso, (c) sulfuro de antimonio(III), (d) fosfato diácido de calcio, (e) fosforo de potasio.
- 22.65** Explique las siguientes observaciones: (a) El fósforo forma un pentacloruro, pero el nitrógeno no. (b) El H_3PO_2 es un ácido monoprótico. (c) Se pueden formar sales de fosfonio, tales como PH_4Cl , bajo condiciones anhidras, pero no se pueden formar mediante disoluciones acuosas. (d) El fósforo blanco es extremadamente reactivo.
- 22.66** Explique las siguientes observaciones: (a) el H_3PO_3 es un ácido diprótico. (b) El ácido nítrico es un ácido fuerte, mientras que el ácido fosfórico es un ácido débil. (c) La roca de fosfato no es eficaz como un fertilizante fosfatado. (d) El fósforo no existe como molécula diatómica a temperatura ambiente, pero el nitrógeno sí. (e) Las disoluciones de Na_3PO_4 son demasiado básicas.
- 22.67** Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) preparación de fósforo blanco a partir de fosfato de calcio, (b) hidrólisis de PBr_3 , (c) reducción de PBr_3 a P_4 en fase gaseosa, mediante H_2 .
- 22.68** Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) hidrólisis de PCl_5 , (b) deshidratación de ácido fosfórico (también llamado ácido orto fosfórico) para formar ácido pirofosfórico, (c) reacción de P_4O_{10} con agua.

El carbono, los demás elementos del grupo 4A y el boro

- 22.69** Dé la fórmula química para el (a) ácido cianhídrico, (b) tetracarbonilo de níquel, (c) bicarbonato de bario, (d) acetiluro de calcio.
- 22.70** Escriba la reacción química para el (a) ácido carbónico, (b) cianuro de sodio, (c) carbonato ácido de potasio, (d) acetileno.
- 22.71** Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
- $\text{ZnCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{BaC}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 - $\text{C}_2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow$
 - $\text{CS}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow$
 - $\text{Ca}(\text{CN})_2(s) + \text{HBr}(ac) \longrightarrow$
- 22.72** Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
- $\text{CO}_2(g) + \text{OH}^-(ac) \longrightarrow$
 - $\text{NaHCO}_3(s) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$
 - $\text{CaO}(s) + \text{C}(s) \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{CuO}(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow$
- 22.73** Escriba la ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) El cianuro de hidrógeno se fabrica comercialmente mediante el paso de una mezcla de metano, amoníaco y aire sobre un catalizador a 800 °C. El agua es un producto secundario de la reacción. (b) El bicarbonato de sodio reacciona con ácido para producir dióxido de carbono gaseoso. (c) Cuando el carbonato de bario reacciona en el aire con dióxido de azufre, se forma sulfato de bario y dióxido de carbono.
- 22.74** Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) Quemar magnesio metálico en una atmósfera con dióxido de carbono reduce el CO_2 a carbono. (b) En la fotosíntesis, la energía solar se utiliza para producir glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y O_2 a partir de dióxido de carbono y agua. (c) Cuando las sales carbonatadas se disuelven en agua, producen disoluciones básicas.
- 22.75** Escriba las fórmulas para los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación para cada uno de los elementos del grupo 4A o del boro en: (a) ácido bórico, (b) tetrabromuro de silicio, (c) cloruro de plomo(II), (d) tetraborato de sodio decahidratado (bórax), (e) óxido bórico.
- 22.76** Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del elemento del grupo 4A o del boro en cada uno: (a) dióxido de silicio, (b) tetracloruro de germanio, (c) borohidruro de sodio, (d) cloruro estañoso, (e) diborano.
- 22.77** Seleccione el miembro del grupo 4A que mejor se ajuste a cada descripción: (a) tiene la primera energía de ionización más baja, (b) se encuentra en estados de oxidación que van de -4 a +4, (c) es el más abundante en la corteza terrestre.
- 22.78** Seleccione el miembro del grupo 4A que mejor se ajuste a cada descripción: (a) forma las cadenas de mayor extensión, (b) forma el óxido más básico, (c) es un metaloide que puede formar iones 2+.
- 22.79** (a) ¿Cuál es la geometría característica alrededor del silicio en todos los minerales de silicato? (b) El ácido metasilícico tiene la fórmula H_2SiO_3 . ¿Cuál de las estructuras que aparecen en la figura 22.46 esperaría que tuviera este ácido?
- 22.80** Se conocen dos aniones silicato en los que el enlace de los tetraedros forma un anillo cerrado. Uno de estos aniones silicato cíclicos contiene tres tetraedros de silicato, enlazados en un anillo. Los otros contienen seis tetraedros de silicato. (a) Esquematice estos aniones de silicato cíclicos. (b) Determine la fórmula y carga de cada uno de los aniones.
- 22.81** (a) ¿En qué difiere la estructura del diborano (B_2H_6) de la del etano (C_2H_6)? (b) Utilizando los conceptos explicados en el capítulo 8, explique por qué el diborano adopta la geometría que tiene. (c) ¿Qué significa la afirmación de que los átomos de hidrógeno en el diborano se describen como hidrúricos?
- 22.82** Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) El diborano reacciona con agua para formar ácido bórico e hidrógeno molecular. (b) Después de calentarlo, el ácido bórico experimenta una reacción de condensación para formar ácido tetrabórico. (c) El óxido de boro se disuelve en agua para producir una disolución de ácido bórico.

EJERCICIOS ADICIONALES

- 22.83** Con sus propias palabras defina los siguientes términos: (a) alótropo, (b) desproporción, (c) interhalógeno, (d) anhídrido ácido, (e) reacción de condensación.
- 22.84** Partiendo del D_2O , sugiera preparaciones de (a) ND_3 , (b) D_2SO_4 , (c) NaOD , (d) DNO_3 , (e) C_2D_2 , (f) DCN .
- 22.85** Aunque los iones ClO_4^- y IO_4^- se conocen desde hace mucho, el BrO_4^- no se sintetizó sino hasta 1965. El ion fue sintetizado mediante la oxidación del ion bromato con difluoruro de xenón, lo que produjo xenón, ácido fluorhídrico y el ion perbromato. Escriba la ecuación balanceada para esta reacción.
- 22.86** Escriba una ecuación balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes compuestos con agua: (a) $\text{SO}_2(g)$, (b) $\text{Cl}_2\text{O}_7(g)$, (c) $\text{Na}_2\text{O}_2(s)$, (d) $\text{BaC}_2(s)$, (e) $\text{RbO}_2(s)$, (f) $\text{Mg}_3\text{N}_2(s)$, (g) $\text{NaH}(s)$.
- 22.87** ¿Cuál es el anhídrido de cada uno de los siguientes ácidos: (a) H_2SO_4 , (b) HClO_3 , (c) HNO_2 , (d) H_2CO_3 , (e) H_3PO_4 ?
- 22.88** Explique por qué el SO_2 puede utilizarse como agente reductor, pero el SO_3 no.
- 22.89** Una planta de ácido sulfúrico produce una cantidad considerable de calor. Este calor se utiliza para generar electricidad, lo cual ayuda a reducir costos de operación. La síntesis de H_2SO_4 consiste en tres procesos químicos

principales: (1) la oxidación de S a SO_2 , (2) la oxidación de SO_2 a SO_3 , (3) la disolución de SO_3 en H_2SO_4 y su reacción con agua para formar H_2SO_4 . Si el tercer proceso produce 130 kJ/mol, ¿cuánto calor se produce al preparar un mol de H_2SO_4 a partir de un mol de S?, ¿cuánto calor se produce al preparar una tonelada de H_2SO_4 ?

- 22.90** (a) ¿Cuál es el estado de oxidación del P en el PO_4^{3-} y del N en el NO_3^- ? (b) ¿Por qué el N no forma un ion NO_4^{3-} estable, análogo al que forma el P?
- 22.91** (a) Las moléculas P_4 , P_4O_6 y P_4O_{10} tienen una característica estructural común de cuatro átomos de P acomodados en un tetraedro (Figuras 22.32 y 22.34). ¿Esto significa que el enlace entre los átomos de P es el mismo en todos estos casos? Explique su respuesta. (b) El trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y el tetrametafosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$) se utilizan como agentes ablandadores de agua. Éstos contienen iones cíclicos $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ y $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, respectivamente. Proponga estructuras razonables para estos iones.
- 22.92** El silicio tiene una capacidad limitada para formar estructuras lineales enlazadas, $\text{Si}-\text{Si}$, parecidas a las formadas por el carbono. (a) Prediga la fórmula molecular de un anhídrido de silicio que contenga una cadena de tres átomos de silicio. (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el oxígeno y el compuesto que predijo en el inciso (a).
- 22.93** El germanio ultrapuro, al igual que el silicio, se utiliza en los semiconductores. El germanio de pureza “ordinaria” se prepara mediante la reducción a alta temperatura del GeO_2 con carbono. El Ge se convierte en GeCl_4 por el tratamiento con Cl_2 y luego purificado mediante destilación; el GeCl_4 luego es hidrolizado en agua a GeO_2 y reducido a la forma elemental con H_2 . Después el elemento se refina por zonas.

Escriba una ecuación química balanceada para cada una de las transformaciones químicas en el transcurso de la formación de Ge ultrapuro a partir de GeO_2 .

22.94 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

- (a) $\text{MnO}_4^-(ac) + \text{H}_2\text{O}_2(ac) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$
 (b) $\text{Fe}^{2+}(ac) + \text{H}_2\text{O}_2(ac) \longrightarrow$
 (c) $\text{I}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}_2(ac) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$
 (d) $\text{Cu}(s) + \text{H}_2\text{O}_2(ac) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow$
 (e) $\text{I}^-(ac) + \text{O}_3(g) \longrightarrow \text{I}_2(s) + \text{O}_2(g) + \text{OH}^-(ac)$

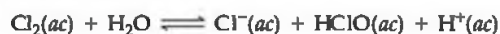
22.95 El peróxido de hidrógeno es capaz de oxidar (a) hidrocina a N_2 y H_2O , (b) SO_2 a SO_4^{2-} , (c) NO_2^- a NO_3^- , (d) $\text{H}_2\text{S}(g)$ a $\text{S}(s)$, (e) Fe^{2+} a Fe^{3+} . Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de estas reacciones redox.

22.96 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

- (a) $\text{Li}_3\text{N}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (b) $\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (c) $\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (d) $\text{NH}_3(g) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}}$
 (e) $\text{H}_2\text{CO}_3(ac) \xrightarrow{\Delta}$
 (f) $\text{Ni}(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow$
 (h) $\text{CS}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow$
 (i) $\text{CaO}(s) + \text{SO}_2(g) \longrightarrow$
 (j) $\text{CH}_4(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \xrightarrow{\Delta}$
 (k) $\text{LiH}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow$
 (l) $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{H}_2(g) \longrightarrow$

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 22.97** (a) ¿Cuántos gramos de H_2 pueden almacenarse en 10.0 lb de la aleación FeTi si se forma el hidruro FeTiH_2 ? (b) ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de H_2 bajo condiciones de TPS?
- [22.98]** Utilizando los datos termoquímicos de la tabla 22.1 y del apéndice C, calcule las entalpías de enlace promedio Xe-F en XeF_2 , XeF_4 y XeF_6 , respectivamente. ¿Cuál es la importancia de la tendencia de estas cantidades?
- 22.99** El hidrógeno gaseoso tiene un valor combustible mayor que el gas natural en base masa, pero no en base volumen. Entonces, el hidrógeno no puede competir con el gas natural como un combustible que pueda transportarse largas distancias a través de tuberías. Calcule los calores de combustión del H_2 y el CH_4 (el principal componente del gas natural) (a) por mol de cada uno, (b) por gramo de cada uno, (c) por metro cúbico de cada uno a TPS. Suponga que el $\text{H}_2\text{O}(l)$ es un producto.
- 22.100** La solubilidad del Cl_2 en 100 g de agua a TPS es 310 cm^3 . Suponga que esta cantidad de Cl_2 se disuelve y equilibra de la siguiente forma:



Si la constante de equilibrio para esta reacción es 4.7×10^{-4} , calcule la concentración de equilibrio del HClO formado.

[22.101] Cuando el perclorato de amonio se descompone térmicamente, los productos de la reacción son $\text{N}_2(g)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{H}_2\text{O}(g)$ y $\text{HCl}(g)$. (a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. [Sugerencia: podría resultarle más fácil utilizar coeficientes fraccionarios para los productos]. (b) Calcule el cambio de entalpía de la reacción por mol de NH_4ClO_4 . La entalpía de formación estándar del $\text{NH}_4\text{ClO}_4(s)$ es -295.8 kJ. (c) Cuando el $\text{NH}_4\text{ClO}_4(s)$ se emplea en cohetes impulsores de combustible sólido, éste se empaca con aluminio en polvo. Dada la elevada temperatura necesaria para la descomposición del $\text{NH}_4\text{ClO}_4(s)$ y los productos de la reacción, ¿qué función desempeña el aluminio?

22.102 El oxígeno disuelto presente en cualquier calentador de vapor de alta temperatura y altamente presurizado, puede ser demasiado corrosivo para sus partes metálicas. Es posible añadir hidracina, la cual es miscible en agua por completo, para eliminar oxígeno mediante la reacción con esta para formar nitrógeno y agua. (a) Escriba la reacción balanceada para la reacción entre hidracina y oxígeno gaseosos. (b) Calcule el cambio de entalpía que acompaña a esta reacción. (c) El oxígeno del aire se disuelve en agua hasta un grado de 9.1 ppm a 20 °C en el nivel del mar. ¿Cuántos gramos de hidracina se necesitan para reaccionar con todo el oxígeno en 3.0×10^4 L (el volumen de una pequeña alberca) bajo estas condiciones?

- 22.103** Un método propuesto para eliminar el SO_2 de los gases de combustión de las plantas de energía involucra una reacción con H_2S acuoso. El azufre elemental es el producto. (a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. (b) ¿Qué volumen de H_2S a 27°C y 740 torr se requerirían para eliminar al SO_2 formado durante la combustión de 1.0 ton de carbón que contiene 3.5% de S en masa? (c) ¿Qué masa de azufre elemental se produce? Suponga que todas las reacciones son 100% eficientes.
- 22.104** La concentración máxima permitida para el $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en el aire es 20 mg por kilogramo de aire (20 ppm en masa). ¿Cuántos gramos de FeS se requerirían para que reaccionaran con ácido clorhídrico para producir esta concentración a 1.00 atm y 25°C en una habitación promedio que mide $2.7 \times 4.3 \times 4.3$ m? (Bajo estas condiciones, la masa molar promedio del aire es 29.0 g/mol).
- 22.105** Los calores de formación estándar del $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ son -241.8 , -20.17 , $+29.7$ y $+99.6$ kJ/mol, respectivamente. Las entalpías necesarias para convertir los elementos en sus estados estándar en un mol de átomos gaseosos son 248, 277, 227 y 197 kJ/mol de átomos de O, S, Se y Te, respectivamente. La entalpía para la disociación de H_2 es 436 kJ/mol. Calcule las entalpías de enlace promedio de $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{S}$, $\text{H}-\text{Se}$ y $\text{H}-\text{Te}$, y comente su tendencia.
- 22.106** El siliciuro de manganeso tiene la fórmula empírica MnSi y funde a 1280°C . Es insoluble en agua, pero se disuelve en HF acuoso. (a) ¿Qué tipo de compuesto espera que sea el MnSi , en términos de la tabla 11.7? (b) Escriba una ecuación química balanceada probable para la reacción de MnSi con HF acuoso concentrado.
- 22.107** La hidracina se ha empleado como un agente reductor de metales. Utilizando los potenciales de reducción estándar, prediga si los siguientes metales pueden reducirse al estado metálico por medio de la hidracina bajo condiciones estándar en disolución ácida: (a) Fe^{2+} , (b) Sn^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Ag^+ , (e) Cr^{3+} .
- 22.108** Tanto la dimetilhidracina, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, como la metilhidracina, CH_3NHNH_2 , se han utilizado como combustibles para cohetes. Cuando se utiliza tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) como el oxidante, los productos son H_2O , CO_2 y N_2 . Si la propulsión del cohete depende del volumen de los productos generados, ¿cuál de las hidracinas sustituidas produce mayor propulsión por gramo de masa total del combustible más oxidante? (Suponga que ambos combustibles generan la misma temperatura y que se forma $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$).
- 22.109** El carbono forma un óxido inusual e inestable conocido como subóxido de carbono, cuya fórmula es C_3O_2 . El subóxido de carbono se prepara utilizando P_2O_5 para deshidratar el ácido dicarboxílico llamado ácido malónico, el cual tiene la fórmula $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. (a) Escriba una reacción balanceada para la producción de subóxido de carbono a partir del ácido malónico. (b) Sugiera una estructura de Lewis para el C_3O_2 . (Sugerencia: la estructura de Lewis del ácido malónico sugiere cuáles átomos están conectados con cuáles). (c) Utilizando la información de la tabla 8.5, prediga las longitudes de los enlaces $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{O}$ del C_3O_2 . (d) Represente la estructura de Lewis de un producto que resultaría de la adición de 2 moles de H_2 a 1 mol de C_3O_2 .
- 22.110** El nitruro de boro tiene una estructura parecida al grafito, con distancias de enlace $\text{B}-\text{N}$ de 1.45 Å dentro de la lámina y una separación de 3.30 Å entre las láminas. A temperaturas elevadas, el BN asume una forma parecida al diamante que es casi tan dura como éste. Analice la similitud entre el BN y el carbono elemental.

METALES Y METALURGIA



LAS CUERDAS
DE LA GUITARRA
tocadas por este
músico están
hechas de un centro
de acero recubierto
con un cable
envolvente de
aleación.

A CONTINUACIÓN...

23.1 Presencia de los metales y su distribución en la naturaleza

Primero explicaremos la presencia de los metales en la *litosfera* junto con una introducción a la *metalurgia*, que es la tecnología asociada con la extracción de los metales a partir de sus fuentes minerales naturales y de la preparación para su uso.

23.2 Pirometalurgia

Veremos cómo se pueden utilizar temperaturas elevadas para extraer los metales a partir de los minerales. Dichos procesos desempeñan una función muy importante en la producción de hierro y acero.

23.3 Hidrometalurgia

También veremos cómo se pueden utilizar los procesos químicos que se presentan en las disoluciones acuosas para separar los metales, en especial el oro y el aluminio.

23.4 Electrometalurgia

Investigaremos el uso de la electricidad para reducir y refinar los metales mediante la electrólisis. Aprenderemos también la importancia de este método para la producción de sodio, aluminio y cobre.

23.5 Enlace metálico

Revisaremos las propiedades físicas de los metales y luego las explicaremos en términos de dos modelos del *enlace metálico*, el modelo de mar de electrones y el modelo de orbitales moleculares.

23.6 Aleaciones

Analizaremos tres tipos diferentes de aleaciones o metales que contienen más de un elemento: aleaciones en disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos.

23.7 Metales de transición

Revisaremos las propiedades físicas, configuraciones electrónicas, estados de oxidación y propiedades magnéticas de los metales de transición y sus compuestos.

23.8 Química de metales de transición selectos

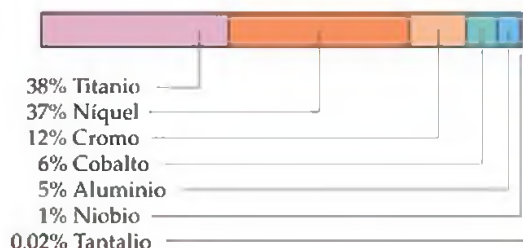
Para terminar, analizaremos con detalle tres metales de transición clave: cromo, hierro y cobre.

LOS METALES HAN DESEMPEÑADO UNA FUNCIÓN IMPORTANTE EN EL DESARROLLO DE LA CIVILIZACIÓN, y lo siguen haciendo. Por ejemplo, sin la contribución de la metalurgia, la música rock no existiría tal como la conocemos. Las cuerdas de la guitarra que están siendo tocadas en la fotografía que inicia este capítulo son producto

de una compleja tecnología. El centro de las cuerdas está hecho de acero fundido, con una variación en su dureza y ductibilidad, según el tipo de guitarra en la que se utilizarán. El centro está cubierto por un fino *cable envolvente*, por lo general compuesto por una aleación de cobre y zinc en el caso de las guitarras acústicas, o de acero inoxidable en las guitarras eléctricas. Los músicos pueden ser muy exigentes respecto a la fabricación y modelo de las cuerdas que utilizan.

Cuando pensamos en los metales y su uso en las aplicaciones diarias, tendemos a pensar en el hierro y el aluminio, quizá también en el cromo o el níquel. Pero incluso los metales poco abundantes en la naturaleza desempeñan una función vital en la tecnología moderna. Para ilustrar esto, la figura 23.1 ▼ muestra la composición aproximada de un motor a reacción de alto rendimiento. Observe que el hierro, el más dominante en la tecnología de metales, no está presente en ningún grado.

En este capítulo explicaremos las formas químicas en las que se presentan los elementos metálicos en la naturaleza y los medios por los cuales obtenemos metales a partir de estas fuentes. También explicaremos la manera en que los metales se enlazan en los sólidos y veremos cómo se utilizan los metales y las mezclas de metales, llamadas *aleaciones*, en la tecnología moderna. Por último, analizaremos en específico las propiedades de los metales de transición. Como veremos, los metales tienen una química variada e interesante.



▲ **Figura 23.1 Composición de un motor a reacción.** La gráfica de la izquierda muestra los elementos metálicos utilizados para fabricar un motor a reacción moderno.

23.1 PRESENCIA DE LOS METALES Y SU DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA

La parte de nuestro ambiente que constituye el suelo debajo de nuestros pies se llama **litosfera**. La litosfera proporciona la mayor parte de los materiales que utilizamos para alimentarnos, vestirnos, abrigarnos y entretenernos. Aunque en su mayor parte la Tierra es sólida, tenemos acceso a sólo una pequeña porción próxima a la superficie. Aunque el radio de la Tierra es de 6370 km, la mina más profunda penetra sólo hasta 4 km en el interior de la Tierra.

Muchos de los metales que son más útiles para nosotros no son tan abundantes en esa porción de la litosfera a la cual tenemos acceso con facilidad. Los depósitos que contienen metales en cantidades económicamente explotables se llaman **menas**. Por lo general, los compuestos o elementos propicios deben separarse de una gran cantidad de materiales no deseados y luego procesarlos químicamente para hacerlos útiles. Los costos, en términos de dinero, energía e impacto ambiental, asociado con la extracción de metales de sus menas es un tema importante para la sociedad. Con frecuencia, la presencia y distribución en la naturaleza de los depósitos *concentrados* de los metales desempeñan una función en la política internacional, ya que las naciones compiten para tener acceso a estos materiales. Los avances en la tecnología también conducen a la demanda de metales que son raros o difíciles de extraer. Como ejemplo, considere el hecho de que casi la mitad del suministro de cobalto mundial proviene de una región políticamente inestable de África (Congo y Zambia). El suministro y el precio del cobalto se han incrementado considerablemente debido a que el cobalto es un componente importante de las superaleaciones que se utilizan en los motores de los aviones (Figura 23.1), así como en los cátodos de las baterías de ion litio que dan energía a la mayoría de los dispositivos electrónicos portátiles. Por consiguiente, el precio de su teléfono celular podría depender en parte de las políticas del gobierno de Kinshasa.

Minerales

Con excepción del oro y los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), la mayoría de los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos sólidos inorgánicos llamados **minerales**. La tabla 23.1 ► presenta las principales fuentes minerales de varios metales comunes, tres de los cuales aparecen en la figura 23.2 ►. Observe que los minerales se identifican mediante nombres comunes en lugar de sus nombres químicos. Por lo general, los nombres de los minerales se basan en los lugares en donde fueron descubiertos, la persona que los descubrió, o alguna característica como el color.

Comercialmente, las fuentes más importantes de los metales son los minerales de óxidos, sulfuros y carbonatos. Los minerales de silicato son muy abundantes, pero por lo general son difíciles de concentrar y reducir. ∞ (Sección 22.10) Por lo tanto, la mayoría de los silicatos no son fuentes económicas de los metales.



(a) Malaquita



(b) Magnetita



(c) Cinabrio

▲ Figura 23.2 Tres minerales comunes.

TABLA 23.1 ■ Principales fuentes minerales de algunos metales comunes

Metal	Mineral	Composición
Aluminio	Bauxita	Al_2O_3
	Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Cromo	Cromita	FeCr_2O_4
Cobre	Calcocita	Cu_2S
	Calcopirita	CuFeS_2
	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Hierro	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Plomo	Galena	PbS
Manganeso	Pirrolusita	MnO_2
Mercurio	Cinabrio	HgS
Molibdeno	Molibdenita	MoS_2
Estaño	Casiterita	SnO_2
Titanio	Rutilo	TiO_2
	Ilmenita	FeTiO_3
Zinc	Esfalerita	ZnS

Metalurgia

La **metalurgia** es la ciencia y la tecnología de la extracción de los metales de sus fuentes naturales y la preparación para su uso práctico. Por lo general implica varias etapas: (1) extracción desde los yacimientos, (2) concentración de la mena o alguna otra forma de preparación de ésta para su tratamiento posterior, (3) reducción de la mena para obtener el material libre, (4) refinamiento o purificación del metal y (5) mezcla del metal con otros elementos para modificar sus propiedades. Este último proceso produce una *aleación*, un material metálico que está compuesto de dos o más elementos (Sección 23.6).

Por lo general después de ser extraída del yacimiento, la mena se tritura y se pulveriza, y luego se trata para concentrar el material deseado. La etapa de concentración se basa en las diferencias entre las propiedades del mineral y las del material no deseado que lo acompañan, lo cual se conoce como *ganga*. Una vez que la mena se concentra, se utiliza una variedad de procesos químicos para obtener el metal en la pureza deseada. En las secciones 23.2 a 23.4 revisaremos algunos de los procesos metalúrgicos más comunes. Verá que estas técnicas dependen en gran medida de los conceptos químicos básicos explicados con anterioridad en el libro.

23.2 PIROMETALURGIA

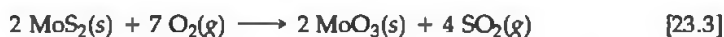
Un gran número de procesos metalúrgicos utilizan temperaturas elevadas para modificar químicamente al mineral y por último reducirlo al metal libre. Al uso de calor para modificar o reducir el mineral se le llama **pirometalurgia** (*piro* significa “a temperatura elevada”).

La **calcinación** es el calentamiento de una mena para provocar su descomposición y la eliminación de un producto volátil. El producto volátil pudiera ser, por ejemplo, CO_2 o H_2O . Con frecuencia se calcinan los carbonatos para eliminar el CO_2 , lo que forma el óxido del metal. Por ejemplo,



La mayoría de los carbonatos se descomponen con razonable rapidez a temperaturas en el intervalo de 400 a 500 °C, aunque el CaCO_3 requiere una temperatura de alrededor de 1000 °C. La mayoría de los metales hidratados pierden H_2O a temperaturas en el orden de 100 a 300 °C.

La **tostación** es un tratamiento térmico que favorece las reacciones químicas entre la mena y la atmósfera del horno. La tostación puede dar lugar a la oxidación o reducción y puede estar acompañada por la calcinación. Un proceso de tostación importante es la oxidación de menas de sulfuro, en las cuales el sulfuro metálico se convierte en óxido metálico, como en los siguientes ejemplos:



La mena de sulfuro de un metal menos activo, como el mercurio, se puede tostar para obtener el metal libre:



En muchos casos es posible obtener el metal libre mediante el uso de una atmósfera reductora durante la tostación. El monóxido de carbono proporciona tal atmósfera y con frecuencia se utiliza para reducir los óxidos metálicos:



Sin embargo, este método de reducción no siempre es factible en especial con los metales activos, los cuales son difíciles de reducir.



PIÉNSELO UN POCO

¿Esperaría que el CaO se redujera al metal libre si se calentara en presencia de CO ? ¿qué sucedería con el Ag_2O ?

La **fundición** es un proceso de fusión en el cual los materiales se forman en el transcurso de las reacciones químicas se separan en dos o más capas. Con frecuencia, la fundición implica una etapa de tostación en el mismo horno. Dos de los tipos importantes de capas que se forman en los fundidores (u hornos de fundición) son el metal fundido y la escoria. El metal fundido podría estar constituido casi por completo de un solo metal, o podría ser una disolución de dos o más metales.

La **escoria** consiste principalmente en minerales de silicato fundido, con aluminatos, fosfatos y otros compuestos iónicos como constituyentes. Una escoria se forma cuando óxido metálico básico como el CaO reacciona a temperaturas elevadas junto con sílice fundida (SiO_2):



Los procedimientos pirometalúrgicos pueden incluir la concentración y la reducción de un mineral y la refinación del metal. La **refinación** es el tratamiento de un producto metálico crudo, relativamente impuro, a partir de un proceso metalúrgico.

gico para aumentar su pureza y para definir mejor su composición. En ocasiones el objetivo del proceso de refinación es el de obtener el metal mismo en su forma pura. El objetivo podría ser también el de producir una mezcla con una composición bien definida, como en la producción de acero a partir de hierro crudo.

La pirometalurgia del hierro

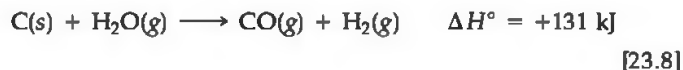
El proceso pirometalúrgico más importante es la reducción del hierro. El hierro está presente en muchos materiales diferentes, pero las fuentes más importantes son dos minerales de óxido de hierro, la hematina (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4). La figura 23.3 ► muestra la producción mundial de mena de hierro como una función del país. China, Brasil y Australia representan casi dos tercios de las menas de hierro a nivel mundial. Conforme los depósitos de mayor calidad de mena de hierro se han ido agotando, se han utilizado menas de menor calidad. La *taconita*, la cual consiste en sílice de grano fino con proporciones variables de hierro, presentes primordialmente como hematita y magnetita, ha adquirido mayor importancia como una fuente de hierro de la cordillera de Mesabi al oeste del Lago Superior. Estos depósitos representan casi toda la producción de menas de hierro en Estados Unidos.

La reducción de los óxidos de hierro se puede llevar a cabo en un *alto horno*, como el que aparece en la figura 23.4 ►. Un alto horno es en esencia un reactor químico enorme que es capaz de tener una operación continua. El horno se carga por la parte superior con una mezcla de mena de hierro, coque y piedra caliza. El coque es carbón que se calienta en ausencia de aire para eliminar los componentes volátiles. Está formado por aproximadamente 85 a 90% de carbono. El coque actúa como combustible y produce calor al quemarse en la parte inferior del horno. Mediante las reacciones con oxígeno y agua, el coque actúa también como la fuente para reducir los gases CO y H_2 . La piedra caliza (CaCO_3) funciona como la fuente del óxido básico CaO , el cual reacciona con los silicatos y otros componentes de la mena para formar escoria. El aire, que entra al alto horno por la parte inferior después del precalentamiento, es también una materia prima importante; es necesaria para la combustión de coque. La producción de 1 kg de hierro crudo, llamado *hierro de arrabio*, requiere aproximadamente 2 kg de mena, 1 kg de coque, 0.3 kg de piedra caliza y 1.5 kg de aire.

En el horno, el oxígeno reacciona con el carbono del coque para formar monóxido de carbono:*



El vapor de agua presente en el aire reacciona también con carbono y forma tanto monóxido de carbono como hidrógeno:

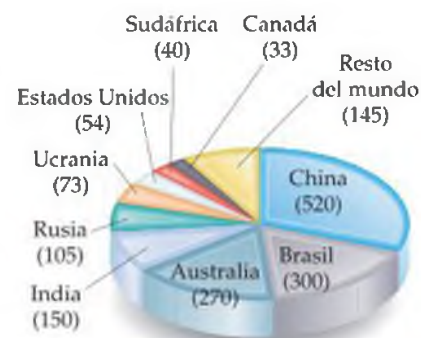


La reacción del coque con oxígeno es exotérmica y proporciona el calor para el funcionamiento del horno, mientras que la reacción con el vapor de agua es endotérmica. De esta manera la adición de vapor de agua al aire proporciona un medio para controlar la temperatura del horno.

En la parte superior del horno, la piedra caliza se descompone para formar CaO y CO_2 . Aquí, además, los óxidos de hierro se reducen a CO y H_2 . Por ejemplo, las reacciones importantes para el Fe_3O_4 son



*En las reacciones mostradas, los cambios de entalpía están dados como valores de ΔH° . Sin embargo, observe que las condiciones en el horno están lejos del estándar.



Mena útil (en toneladas métricas × 10⁶)

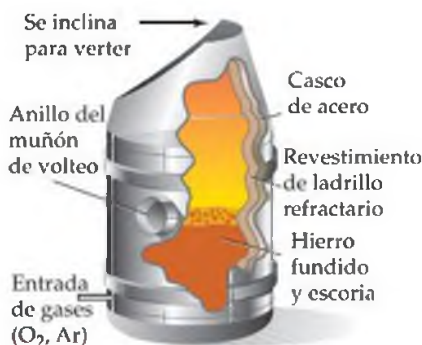
▲ **Figura 23.3 Producción minera mundial de menas de hierro.** La producción total mundial de hierro en 2006 se estimó en 1.69×10^{12} kg.



▲ **Figura 23.4 Un alto horno.** El horno se utiliza para reducir la mena de hierro. Observe la temperatura creciente conforme los materiales descienden por el horno.



▲ **Figura 23.5 Hierro fundido en altos hornos.** El hierro se vierte para transportarlo a un convertidor de oxígeno básico. Los fabricantes de acero convierten el hierro en acero agregando chatarra de acero y otros metales como agentes de aleación.



▲ **Figura 23.6 Refinación del hierro.** En este convertidor para la refinación del hierro se insufla una mezcla de oxígeno y argón a través del hierro fundido y la escoria. El calor que se genera por la oxidación de las impurezas mantiene a la mezcla en estado fundido. Cuando se alcanza la composición deseada, se inclina el convertidor para verter su contenido.

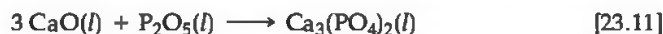
La reducción de otros elementos presentes en la mena también se lleva a cabo en las partes más calientes del horno, en donde el carbono es el agente reductor principal.

El hierro fundido se acumula en la base del horno, como muestra la figura 23.4; encima de él se encuentra una capa de escoria fundida que se forma por la reacción de CaO con la sílice presente en la mena (Ecuación 23.6). La capa de escoria que cubre al hierro fundido le ayuda a impedir que éste reaccione con el aire que entra. El horno se vacía en forma periódica para drenar la escoria y el hierro fundido. El hierro que se produce en el horno se puede moldear en lingotes sólidos. Sin embargo, la mayor parte del hierro se utiliza directamente en la manufactura del hierro. Para este propósito se transporta, aún líquido, al taller siderúrgico (Figura 23.5 ◀). La producción de hierro de arrabio mediante el uso de altos hornos ha disminuido en años recientes debido a que existen otros procesos de reducción y al creciente uso de chatarra de hierro en la fabricación de acero. Sin embargo, los altos hornos siguen siendo un medio importante para la reducción de óxidos de hierro.

Formación de acero

Como veremos en la sección 23.6, el acero es una aleación de hierro. Para producir acero con propiedades favorables, es necesario eliminar las impurezas no deseadas del hierro crudo. El hierro de un alto horno contiene por lo general de 0.6 a 1.2% de silicio, 0.4 a 2.0% de manganeso y cantidades menores de fósforo y azufre. Además, existe una cantidad considerable de carbono disuelto. En la producción de acero estas impurezas se eliminan mediante la oxidación en un recipiente llamado *convertidor*. En la manufactura moderna de acero el agente oxidante puede ser O_2 puro o diluido con argón. No es posible utilizar aire de manera directa como fuente de O_2 debido a que el N_2 reacciona con el hierro fundido para formar nitruro de hierro, el cual provoca que el acero se torne quebradizo.

En la figura 23.6 ◀ aparece un corte transversal del diseño de un convertidor. En este convertidor el O_2 , diluido con argón, se insufla directamente al metal fundido. El oxígeno reacciona de manera exotérmica con el carbono, el silicio y muchas impurezas metálicas, lo que reduce las concentraciones de estos elementos en el hierro. El carbono y el azufre se expelen como gases CO y SO_2 , respectivamente. El silicio se oxida en SiO_2 y se agrega a cualquier escoria que pudiera estar presente de manera inicial en la fundición. Los óxidos metálicos reaccionan con SiO_2 para formar silicatos. La presencia de escoria básica es también importante para eliminar el fósforo:



Casi todo el O_2 insuflado en el convertidor se consume en las reacciones de oxidación. Mediante el registro de la concentración de O_2 en el gas que proviene del convertidor, es posible indicar el momento en que prácticamente se completa la oxidación. La oxidación de las impurezas presentes en el hierro por lo general requiere cerca de 20 min. Cuando se alcanza la composición deseada, el contenido del convertidor se vierte en un gran recipiente de colada. Para producir aceros con distintos tipos de propiedades, se agregan los elementos de aleación conforme se está llenando el recipiente de colada. Luego, la mezcla aún fundida se vierte en moldes, en donde se solidifica.

■ EJERCICIO RESUELTO 23.1 Cambios de entalpía en un convertidor

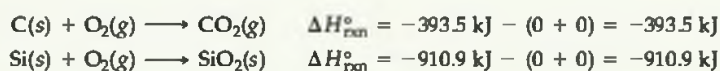
¿Qué produce más calor en el convertidor, la oxidación de 1 mol de C o la oxidación de 1 mol de Si?

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos comparar el cambio de entalpía de 1 mol de C oxidado para formar CO_2 con el cambio de entalpía de 1 mol de Si oxidado para formar SiO_2 .

Estrategia: Las reacciones ocurren bajo condiciones muy diferentes a las condiciones de estado estándar de las sustancias. Sin embargo, es posible estimar los cambios de entalpía mediante los valores termodinámicos del apéndice C.

Resolución: Las reacciones de oxidación y los cambios de entalpía bajo condiciones estándar son



Los números reales difieren de manera sustancial de éstos, ya que la temperatura es muy distinta de los 298 K, debido a que tanto el C como el Si se disuelven en hierro fundido, y debido a que el SiO_2 se incorporará en la escoria. Sin embargo, las diferencias en las entalpías de reacción son tan grandes que parece cierto que el cambio de entalpía será más grande en el caso del Si.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Qué espera como producto cuando se oxida cualquier cantidad de manganeso disuelto en la mezcla fundida? (b) ¿La oxidación del manganeso es exotérmica o endotérmica?
Respuestas: (a) MnO_2 , (b) exotérmica.

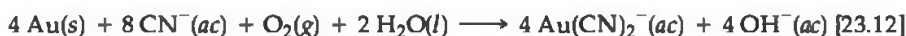
23.3 HIDROMETALURGIA

Los procesos pirometalúrgicos requieren grandes cantidades de energía y con frecuencia son fuentes de contaminación atmosférica, en especial debido al dióxido de azufre. Para algunos metales, se han desarrollado otras técnicas en las cuales el metal se extrae de su mena por medio de reacciones acuosas. A este proceso se le conoce como **hidrometalurgia** (*híd*ro significa “agua”).

El proceso hidrometalúrgico más importante es la **lixiviación**, en el cual el compuesto que contiene el metal deseado se disuelve de manera selectiva. Si el compuesto es soluble en agua, el agua por sí misma es un agente de lixiviación idóneo. De forma más común, el agente se encuentra en una disolución acuosa de un ácido, una base o una sal. Con frecuencia el proceso de disolución involucra la formación de un ion complejo. ∞ (Sección 17.5) Como ejemplo, consideremos la lixiviación del oro.

Hidrometalurgia del oro

Como vimos en el recuadro “Un panorama detallado” de la sección 4.5, el oro metálico con frecuencia se encuentra relativamente puro en la naturaleza. Debido a que los depósitos concentrados de oro elemental se han agotado, fuentes de menor calidad se han hecho más importantes. El oro de las menas de menor calidad se puede concentrar al colocar la mena triturada sobre grandes bloques de concreto y rociarla con una disolución de NaCN . En presencia de CN^- y aire, el oro se oxida y forma un ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ estable, el cual es soluble en agua:



Después de que un ion metálico se ha lixiviado de la mena en forma selectiva, se precipita de la disolución como metal libre o como un compuesto iónico insoluble. Por ejemplo, el oro se obtiene a partir de su complejo de cianuro mediante la reducción con polvo de zinc:



El proceso del cianuro para la recuperación del oro ha sido muy criticado debido al potencial en la contaminación de las aguas subterráneas, los ríos y arroyos. Por ejemplo, las fugas de los estanques de contención hacia los arroyos cercanos en Rumania hace varios años dio como resultado el envenenamiento de la vida acuática en pequeños ríos que fluyen hacia el Danubio. Actualmente se investigan alternativas para el uso del cianuro. Entre ellas se ha estudiado al ion tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ∞ (Sección 22.6) pero sus costos son más altos que el proceso con cianuro.

PIÉNSELO UN POCO

El oro se disuelve en presencia de tiosulfato de la siguiente manera:

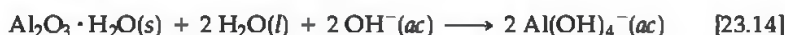


¿Cuál es el agente oxidante en esta reacción?, ¿cuál es el agente reductor? y ¿cuáles son los estados de oxidación de los agentes reductor y oxidante involucrados?

Hidrometalurgia del aluminio

Entre los metales, el aluminio ocupa el segundo lugar sólo después del hierro en cuanto a su uso comercial se refiere. La producción mundial de aluminio es aproximadamente de 2.4×10^{10} kg por año. La mena más útil del aluminio es la *bauxita*, en la cual el Al se encuentra presente en forma de óxidos hidratados, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El valor de x varía según el mineral particular presente. Debido a que los depósitos de bauxita en Estados Unidos son limitados, la mayoría de las menas utilizadas para la producción de aluminio deben importarse.

Las impurezas principales que se encuentran en la bauxita son SiO_2 y Fe_2O_3 . Es esencial separar el Al_2O_3 de estas impurezas antes de recuperar el metal mediante reducción electroquímica, como se describe en la sección 23.4. El proceso que se utiliza para purificar la bauxita, llamado **proceso Bayer**, es un procedimiento hidrometalúrgico. La mena se tritura y se muele primero, luego se digiere en una disolución acuosa concentrada de NaOH, aproximadamente 30% de NaOH en masa, a una temperatura en un intervalo entre 150 y 230 °C; se mantiene a presión suficiente, hasta 30 atm, para prevenir la ebullición. El Al_2O_3 se disuelve en esta disolución y forma el ion complejo aluminato, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$:



Los óxidos de hierro(III) no se disuelven en la disolución tan básica. Esta diferencia en el comportamiento del aluminio y el hierro surge debido a que el Al^{3+} es un anfótero, mientras que el Fe^{3+} no lo es.  (Sección 17.5) De esta manera, la disolución de aluminato se puede separar de los sólidos que contienen hierro mediante filtración. Entonces, se reduce el pH de la disolución, lo que ocasiona que el hidróxido de aluminio precipite.

Después de que se filtra el precipitado de hidróxido de aluminio, se calcina como preparación para la electrorreducción del metal. La disolución que se recupera de la filtración se concentra de nuevo de tal modo que se pueda volver a utilizar. Esta tarea se lleva a cabo mediante el calentamiento de la disolución hasta evaporar el agua, un procedimiento que requiere mucha energía y que es la parte más costosa del proceso Bayer.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál espera que sea el producto de la calcinación de $\text{Al}(\text{OH})_3$?

23.4 ELECTROMETALURGIA

Muchos de los procesos que se utilizan para reducir las menas de metal o para refinar los metales están basados en la electrólisis.  (Sección 20.9) De manera colectiva se hace referencia a estos procesos como **electrometalurgia**. Los procedimientos electrometalúrgicos se pueden diferenciar en general de acuerdo a como se aplique la electrólisis: a una sal fundida o a una disolución acuosa.

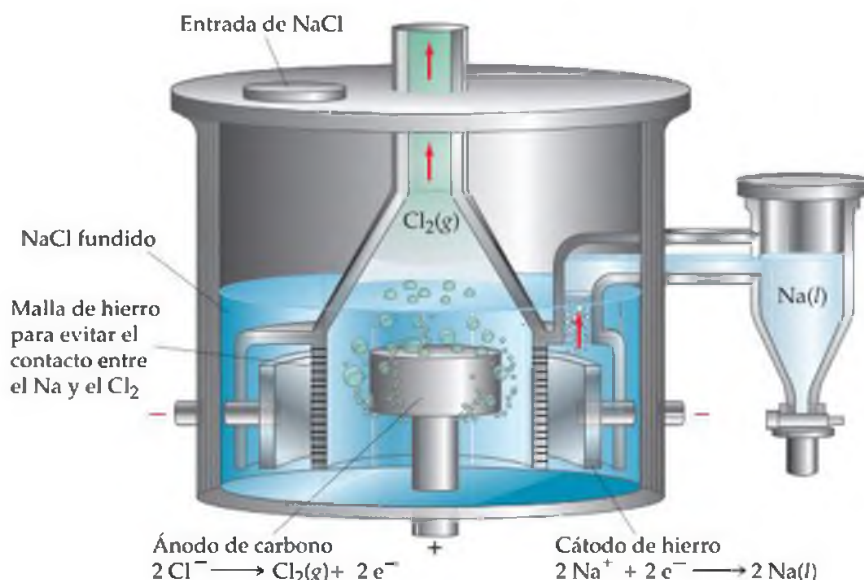
Los métodos electrolíticos son importantes para obtener los metales más activos, tales como el sodio, el magnesio y el aluminio. Estos metales no pueden obtenerse a partir de disoluciones acuosas debido a que el agua se reduce con más facilidad que los iones metálicos. Los potenciales de reducción estándar del agua en condiciones tanto ácidas como básicas son más positivos que los de Na^+ ($E_{\text{rojo}}^\circ = -2.71 \text{ V}$), Mg^{2+} ($E_{\text{rojo}}^\circ = -2.37 \text{ V}$) y Al^{3+} ($E_{\text{rojo}}^\circ = -1.66 \text{ V}$):



Por lo tanto, para formar dichos metales mediante reducción electroquímica, es necesario utilizar un medio no acuoso mediante una sal fundida, en el cual el ion metálico de interés es la especie que se reduce con mayor facilidad.

Electrometalurgia del sodio

En la preparación comercial del sodio, se electroliza NaCl fundido en una celda especialmente diseñada, llamada **celda de Downs**, la cual aparece en la figura 23.7 . Se agrega cloruro de calcio (CaCl_2) para disminuir el punto de fusión del NaCl fun-



◀ **Figura 23.7 Producción de sodio.** La celda de Downs se utiliza en la producción comercial del sodio.

dido desde el punto de fusión normal de 804 °C a aproximadamente 600 °C. Se evita que el Na(l) y el Cl₂(g) que se producen en la electrólisis entren en contacto y se forme de nuevo el NaCl. Además, es necesario evitar que el Na entre en contacto con el oxígeno, debido a que el metal se oxida muy rápido bajo las condiciones de alta temperatura de la reacción de celda.

PIÉNSELO UN POCO

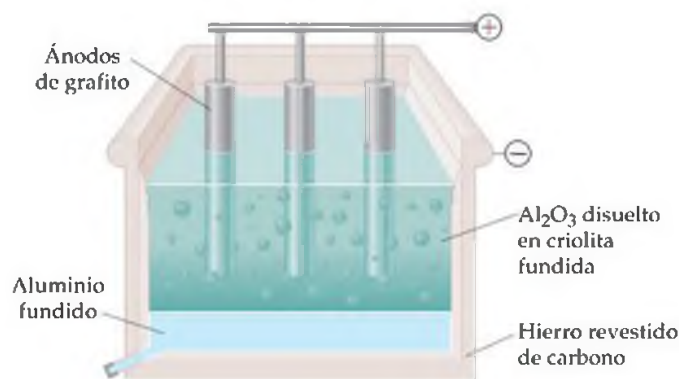
¿Qué iones transportan la corriente en una celda de Downs?

Electrometalurgia del aluminio

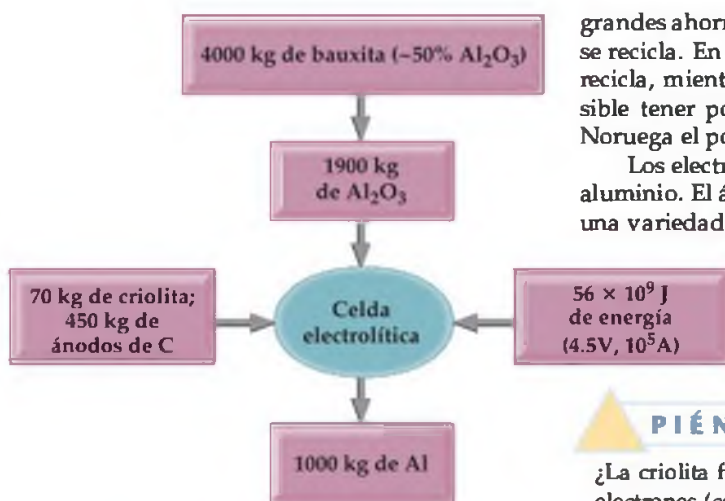
En la sección 23.3 explicamos el proceso Bayer, en el cual la bauxita se concentra para producir hidróxido de aluminio. Cuando este concentrado se calcina a temperaturas que exceden los 1000 °C, se forma óxido de aluminio anhidro (Al₂O₃). El óxido de aluminio anhidro se funde por arriba de los 2000 °C. Esta temperatura es muy alta para utilizarla como un medio fundido para la formación electrolítica de aluminio libre. Al proceso electrolítico comercial que se utiliza para producir aluminio se le conoce como el **proceso Hall-Héroult**, llamado así en honor a sus inventores, Charles M. Hall y Paul Héroult (vea el recuadro "Un panorama detallado" en esta sección). El Al₂O₃ purificado se disuelve en criolita fundida (Na₃AlF₆), la cual tiene un punto de fusión de 1012 °C y es un eficaz conductor de la corriente eléctrica. En la figura 23.8 ▶ aparece un diagrama esquemático de la celda electrolítica. Las barras de grafito se utilizan como ánodos y se consumen en el proceso de electrólisis. Las reacciones en el electrodo son las siguientes:



Las cantidades de materia prima y energía que se requieren para producir 1000 kg de aluminio metálico a partir de la bauxita mediante este procedimiento aparece resumido en la figura 23.9 ▼. Debido a la gran cantidad de energía eléctrica necesaria para el proceso Hall-Héroult, los hornos de fundición de aluminio se localizan invariablemente en áreas con acceso a fuentes de electricidad a bajo costo. De hecho, la industria del aluminio consume alrededor del 10% de la energía hidroeléctrica mundial. Sin embargo, el aluminio reciclado sólo requiere el 5% de la energía necesaria para producir "nuevo" aluminio. Por lo tanto, es posible realizar



▲ **Figura 23.8 El proceso Hall-Héroult.** Se utiliza una celda electrolítica para formar aluminio metálico a través de la reducción. Debido a que el aluminio fundido es más denso que la mezcla de criolita (Na₃AlF₆) y Al₂O₃, el metal se acumula en el fondo de la celda.



▲ **Figura 23.9** Requisitos para producir 1000 kg de aluminio.

grandes ahorros de energía si se incrementa la cantidad de aluminio que se recicla. En Estados Unidos, cerca del 42% de aluminio consumido se recicla, mientras que en Europa el porcentaje se estima en 52%. Es posible tener porcentajes mucho más altos de reciclaje. Por ejemplo, en Noruega el porcentaje de aluminio reciclado es del 93 por ciento.

Los electrodos representan otro reto en cuanto a la manufactura del aluminio. El ánodo de carbono se consume en el proceso, lo que genera una variedad de contaminantes, incluyendo el CO_2 . Aproximadamente se emiten 3.8×10^{10} kg de CO_2 cada año derivado de la manufactura del aluminio. Es un gran reto encontrar electrodos que sean conductores y químicamente inertes a temperaturas elevadas en la criolita fundida.

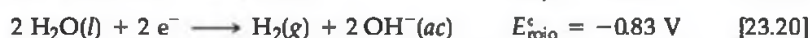
PIÉNSELO UN POCO

¿La criolita fundida conduce la electricidad mediante el movimiento de electrones (conductividad electrónica) o el movimiento de los iones (conductividad iónica)?

Electrorrefinación del cobre

El cobre se utiliza mucho para fabricar cables eléctricos y otras aplicaciones que utilizan su alta conductividad eléctrica. El cobre crudo, que por lo regular se obtiene por métodos pirometalúrgicos, no es apropiado para usarse en las aplicaciones eléctricas debido a que las impurezas reducen en gran medida la conductividad del metal.

La purificación del cobre se logra mediante la electrólisis, como muestra la figura 23.11 ►. Los largos bloques de cobre crudo actúan como ánodos en la celda y las delgadas hojas de cobre puro actúan como cátodos. El electrolito consiste en una disolución ácida de CuSO_4 . La aplicación de un voltaje adecuado a los electrodos provoca la oxidación del cobre metálico en el ánodo y la reducción de Cu^{2+} para formar cobre metálico en el cátodo. Es posible utilizar la estrategia debido a que el cobre se oxida y se reduce con más facilidad que el agua. La relativa facilidad de reducción del Cu^{2+} y H_2O se aprecia al comparar sus potenciales de reducción estándar:



Un panorama detallado

CHARLES M. HALL

Charles M. Hall (Figura 23.10 ►) comenzó a trabajar en el problema de la reducción de aluminio aproximadamente en 1885 después de que aprendió de un profesor la dificultad de reducir las menas de metales muy activos. Antes de la invención de su proceso electrolítico, el aluminio se obtenía mediante una reducción química utilizando sodio o potasio como el agente reductor. Debido a que el procedimiento era muy costoso, el aluminio metálico era muy caro. A finales de 1852, el costo del aluminio era de 545 dólares por libra, mucho más caro que el oro. Durante la exposición de París en 1855, el aluminio se exhibió como un metal raro, aun cuando es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre.

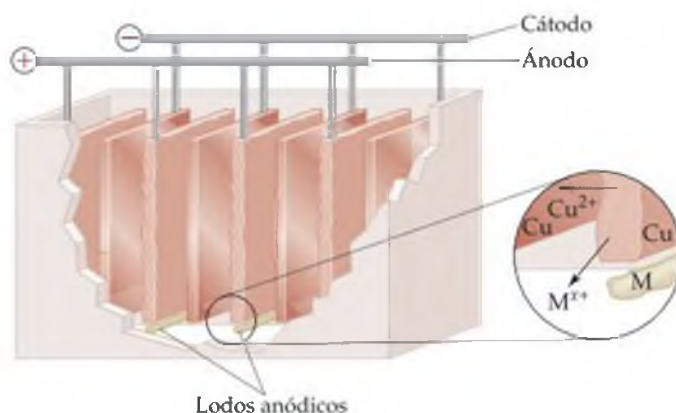
Hall, quien tenía 21 años de edad cuando comenzó sus investigaciones, utilizó para sus estudios equipo hecho a mano y prestado y empleó como laboratorio un cobertizo de madera cercano a su hogar en Ohio, Estados Unidos. En aproximadamente un año fue capaz de resolver el problema de la reducción del aluminio. Su procedimiento consistía en encontrar un compuesto iónico que se pudiera fundir para formar un medio conductor para disolver el Al_2O_3 pero que no interfiriera con las reacciones de la electrólisis. El mineral criolita (Na_3AlF_6), relativamente raro, que se encuentra en Groenlandia, cumplía con estos criterios.



◀ **Figura 23.10** Charles M. Hall (1863-1914) en su juventud.

Irónicamente, Paul Héroult, quien tenía la misma edad que Hall, realizó el mismo descubrimiento de manera independiente en Francia, casi al mismo tiempo. Debido a la investigación de estos dos desconocidos y jóvenes científicos, la producción del aluminio a gran escala se hizo posible a nivel comercial, y éste se convirtió en un metal común y familiar.

Las impurezas en el ánodo de cobre incluyen plomo, zinc, níquel, arsénico, selenio, telurio y varios metales preciosos, como el oro y la plata. Las impurezas metálicas que son más activas que el cobre se oxidan con facilidad en el ánodo pero no se depositan en el cátodo debido a que sus potenciales de reducción son más negativos que el de Cu^{2+} . Sin embargo, los metales menos activos no se oxidan en el ánodo. En vez de eso, se colectan debajo del ánodo como un lodo que se recolecta y se procesa para recuperar metales valiosos. Los lodos anódicos de las celdas de refinación de cobre proporcionan un cuarto de la producción de plata y cerca de un octavo de la producción de oro en Estados Unidos.



▲ **Figura 23.11** Celda de electrolisis para la refinación del cobre. A medida que los ánodos se disuelven, los cátodos sobre los que se deposita el metal puro aumentan de tamaño.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué iones transportan la corriente en la electrorrefinación del cobre?

■ EJERCICIO RESUELTO 23.2 | Impurezas y electrorrefinación

El níquel es una de las principales impurezas en el cobre crudo sujeto a la electrorrefinación. ¿Qué sucede con este níquel durante el proceso de electrolisis?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide predecir si el níquel se puede oxidar en el ánodo y reducir en el cátodo durante la electrorrefinación del cobre.

Estrategia: Es necesario comparar los potenciales de reducción estándar de Ni^{2+} y Cu^{2+} . Mientras más negativo es el potencial de reducción, menos fácil será la reducción del ion pero más fácil se oxidará el metal. ➡ (Sección 20.4)

Resolución: El potencial de reducción estándar para el Ni^{2+} es más negativo que para el Cu^{2+} :



Como resultado, el níquel se oxida con mayor facilidad que el cobre, si se asumen condiciones estándares. Aunque no se tienen condiciones estándares en la celda electrolítica, se espera que el níquel preferentemente se oxide en el ánodo. Debido a que la reducción de Ni^{2+} ocurre con menor facilidad que la reducción del Cu^{2+} , el Ni^{2+} se acumula en la disolución electrolítica, mientras que el Cu^{2+} se reduce en el cátodo. Después de un tiempo es necesario reciclar la disolución electrolítica para eliminar las impurezas del ion metálico acumulado, como el ion Ni^{2+} .

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El zinc es otra impureza común del cobre. Mediante el uso de los potenciales de reducción estándar, determine si el zinc se acumulará en el lodo anódico o en la disolución electrolítica durante la electrorrefinación del cobre.

Respuesta: Se encuentra en la disolución electrolítica debido a que el potencial de reducción estándar del Zn^{2+} es más negativo que el del Cu^{2+} .

23.5 ENLACE METÁLICO

En nuestra explicación sobre metalurgia nos enfocamos en describir los métodos utilizados para obtener metales en su forma pura. La metalurgia se encarga además del entendimiento de las propiedades de los metales y del desarrollo de nuevos materiales útiles. Como en cualquier rama de la ciencia y de la ingeniería, nuestra capacidad de realizar avances va a la par con el entendimiento de las propiedades fundamentales de los sistemas con los que trabajamos. En diversas secciones del libro nos hemos referido a las diferencias en el comportamiento físico y químico entre los metales y los no metales. Consideremos ahora las propiedades distintivas de los metales y relacionemos estas propiedades con un modelo para explicar el enlace metálico.



▲ **Figura 23.12 Maleabilidad y ductilidad.** La hoja de oro demuestra la característica de maleabilidad de los metales y el alambre de cobre demuestra su ductilidad.

Propiedades físicas de los metales

Probablemente ha sujetado un trozo de alambre de cobre o un perno de hierro. Quizá incluso haya visto la superficie de un trozo de sodio metálico recién cortado. Estas sustancias, aunque distintas una de otra, comparten ciertas similitudes que nos permiten clasificarlas como metales. Una superficie metálica limpia tiene un brillo característico. Además, los metales que podemos manejar con nuestras manos tienen una sensación de frialdad al tacto característica relacionada con su alta conductividad térmica. Los metales tienen también altas conductividades eléctricas; la corriente eléctrica fluye fácilmente a través de ellos. El flujo de corriente se presenta sin que los átomos se desplacen dentro de la estructura del metal y se debe al flujo de electrones dentro del metal. La conductividad térmica de un metal por lo general es paralela a su conductividad eléctrica. Por ejemplo, la plata y el cobre, los cuales poseen las conductividades eléctricas más altas entre los elementos, también poseen las conductividades térmicas más altas. Esta observación sugiere que los dos tipos de conductividad tienen el mismo origen en los metales, los cuales explicaremos más adelante.

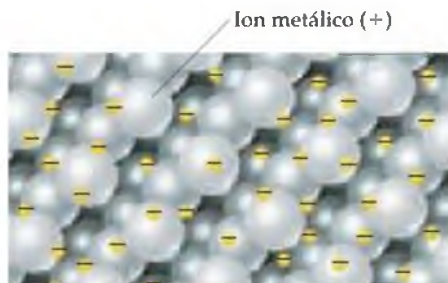
La mayoría de los metales son *maleables*, lo que significa que se pueden martillar para formar láminas delgadas, y *ductiles*, lo que significa que se pueden estirar para formar alambres (Figura 23.12 ◀). Estas propiedades indican que los átomos son capaces de deslizarse entre sí. Los sólidos iónicos o cristales de la mayoría de los compuestos covalentes no exhiben dicho comportamiento. Por lo general, estos tipos de sólidos son quebradizos y se fracturan con facilidad. Por ejemplo, considere la diferencia entre dejar caer un cubo de hielo y un bloque de aluminio metálico sobre un piso de concreto.

La mayoría de los metales forman estructuras sólidas en las cuales los átomos se organizan en forma de esferas empaquetadas de manera compacta. En estas estructuras cada átomo está en contacto con 12 átomos vecinos. ∞ (Sección 11.7) Esta organización de los átomos es muy diferente a las estructuras de los elementos no metálicos. Considere por ejemplo las estructuras de los elementos del tercer periodo (Na-Ar). El argón con ocho electrones de valencia tiene un octeto completo; como resultado no forma enlace alguno. El cloro, el azufre y el fósforo forman moléculas (Cl_2 , S_8 y P_4) en donde los átomos forman uno, dos o tres enlaces, respectivamente. ∞ (Capítulo 22) El silicio forma una red sólida extendida en donde cada átomo se enlaza a cuatro vecinos equidistantes (Figura 12.3). Cada uno de estos elementos forma 8-N enlaces, donde N es el número de electrones de valencia. El comportamiento se puede entender con facilidad si se aplica la regla del octeto.

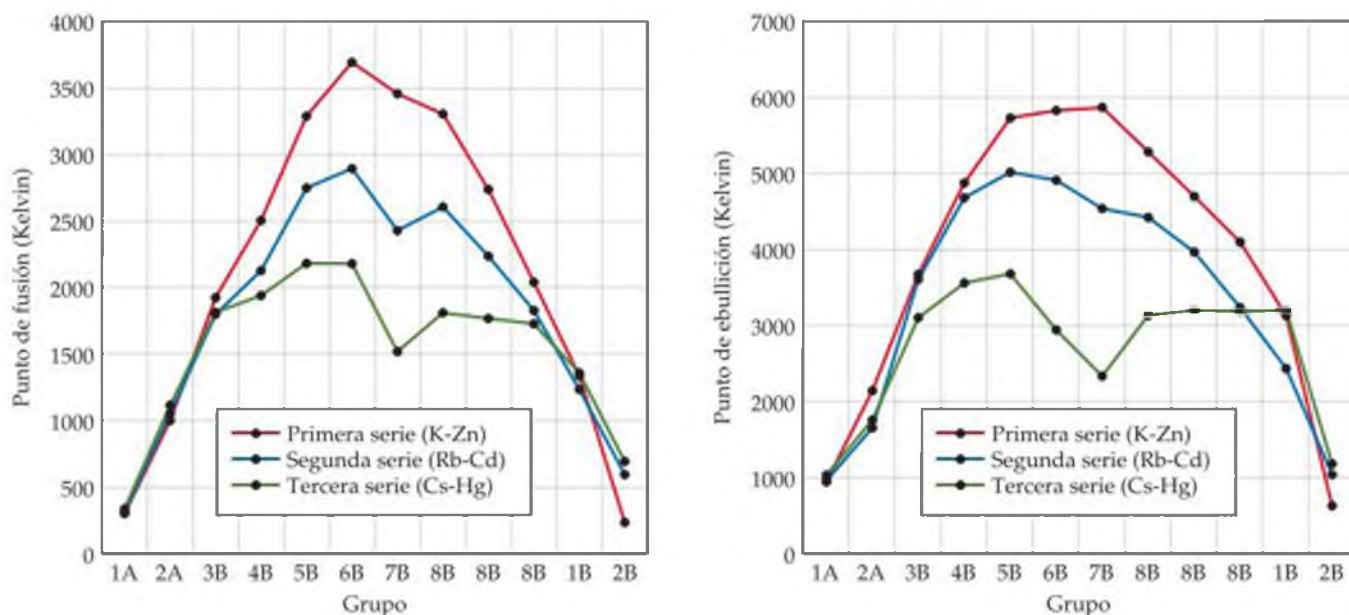
Si continuara la tendencia al desplazarnos hacia la izquierda a través de la tabla periódica, esperaríamos que el aluminio formara cinco enlaces. Pero, como muchos otros metales incluyendo el magnesio, titanio y oro, el aluminio adopta una estructura empaquetada compacta con 12 vecinos cercanos. Claramente existe un cambio en el mecanismo preferido de enlace al disminuir el número de electrones de valencia. Como regla general, los metales no tienen suficientes electrones de capa de valencia para satisfacer sus requerimientos de enlace a través de la formación de enlaces de pares de electrones localizados. En respuesta a esta deficiencia, los electrones de valencia se comparten de manera colectiva. Una red empaquetada compacta de átomos facilita una compartición de electrones deslocalizados entre todos los átomos en la red.

Modelo de mar de electrones del enlace metálico

Un modelo sencillo que explica algunas de las características más importantes de los metales es el **modelo de mar de electrones**. ∞ (Sección 11.8) En este modelo el metal se representa como un arreglo de cationes metálicos en un “mar” de electrones de valencia, como muestra la figura 23.13 ◀. Los electrones están confinados al metal por medio de atracciones electrostáticas a los cationes y se distribuyen de manera uniforme a través de su estructura. Sin embargo, los electrones son móviles y ningún electrón individual se encuentra confinado a un ion metálico en particular. Cuando se conecta un alambre metálico a las terminales de una batería, los electrones fluyen a través del metal hacia la terminal positiva y entran en el metal desde la batería por la terminal negativa. La alta conductividad térmica de los metales se explica también mediante la movilidad de los electrones, lo que permite la fácil transferencia de energía cinética a través del sólido. La capacidad de los metales para deformarse (su maleabilidad y ductilidad) se puede explicar por el hecho de que los átomos metálicos forman enlaces con muchos vecinos. Los cambios en la posición de los átomos que resultan por el cambio de forma del metal se acomodan de manera parcial mediante una redistribución de electrones.



▲ **Figura 23.13 Modelo de mar de electrones.** Ilustración esquemática del modelo de mar de electrones de la estructura electrónica de los metales. Cada esfera gris es un ion metálico con carga positiva.



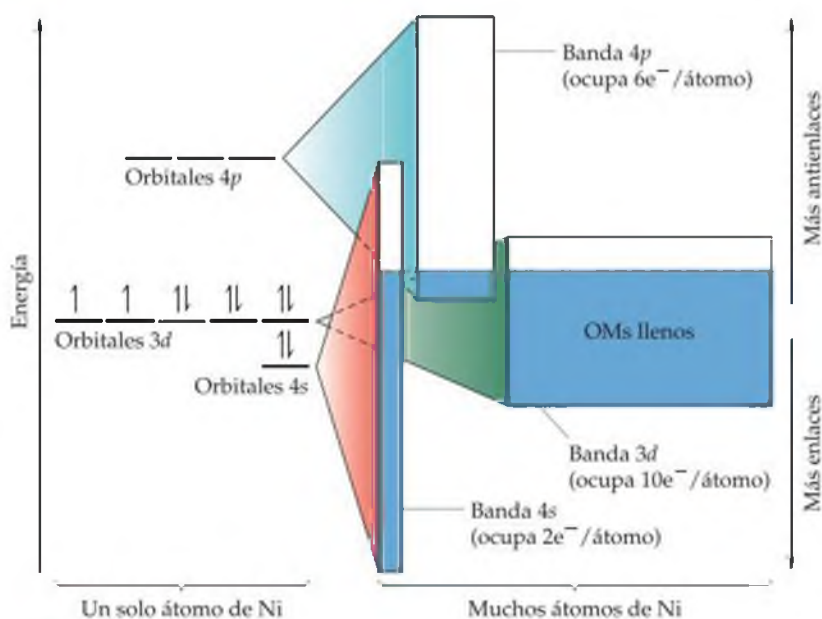
▲ **Figura 23.14** Los puntos de fusión y ebullición de los elementos metálicos.

Sin embargo, el modelo de mar de electrones no explica de manera adecuada todas las propiedades. Por ejemplo, de acuerdo con el modelo, la fuerza de enlace entre los átomos metálicos debe aumentar conforme el número de electrones de valencia aumenta, lo que da como resultado un aumento correspondiente en los puntos de fusión y ebullición. Sin embargo, los elementos que se encuentran cerca del centro de la serie de los metales de transición, al contrario de los que se encuentran al final, tienen los puntos de fusión y ebullición más altos de sus respectivos periodos (Figura 23.14 ▲), lo que implica que la fuerza del enlace metálico aumenta primero al aumentar el número de electrones y luego disminuye. Tendencias similares se observan en otras propiedades físicas de los metales, como el calor de fusión y la dureza.

Modelo del orbital molecular para los metales

Para obtener una representación más apropiada del enlace en los metales volveremos a la teoría del orbital molecular. En las secciones 9.7 y 9.8 aprendimos cómo se forman los orbitales moleculares a partir del traslape de los orbitales atómicos. En la sección 12.2 vimos que en los sólidos extendidos (como los sólidos y metales de redes covalentes), la presencia de un gran número de átomos da como resultado una gran cantidad de orbitales moleculares muy juntos. Estos orbitales tan cercanos forman *bandas* continuas de estados permitidos de energía. (Sección 12.2)

En la figura 23.15 aparece de manera esquemática la estructura de banda para un metal típico. La representación de la distribución del llenado de electrones corresponde al níquel metálico, pero las características básicas de otros metales son similares. La configuración electrónica de un átomo de níquel es $[\text{Ar}]3d^84s^2$, como muestra el lado izquierdo de la figura. Las bandas de energía que se forman a partir de estos orbitales se muestran en el lado derecho de la figura. Los orbitales 4s, 4p y 3d se tratan de manera independiente, cada uno da origen a una banda de orbitales moleculares. En la práctica, estas bandas traslapadas no son independientes entre sí, pero para nuestros propósitos será razonable esta simplificación.



▲ **Figura 23.15** Estructura de la banda electrónica del níquel. El lado izquierdo de la figura muestra la configuración electrónica de un solo átomo de Ni, mientras que el lado derecho de la figura muestra la manera en que estos niveles de energía de orbitales se amplían en bandas de energía en el níquel acumulado. La línea gris punteada horizontal indica la posición del nivel de Fermi, el cual separa los orbitales moleculares ocupados (sombreados en azul) de los orbitales moleculares desocupados.

Cuando dos orbitales atómicos se traslapan, forman dos orbitales moleculares: (1) orbital molecular de enlace cuya energía disminuye con respecto a los orbitales moleculares de origen y (2) un orbital molecular de antienlace cuya energía aumenta con respecto a sus orbitales moleculares predecesores. [∞\(Capítulos 9 y 12\)](#) Al aumentar el traslape, aumenta la energía dividida entre los orbitales moleculares de enlace y antienlace. Los orbitales $4s$ y $4p$ son considerablemente mayores que los orbitales $3d$, lo que significa que se traslapan de manera más eficaz. Esta característica da lugar a una gran diferencia en la energía entre los orbitales moleculares en la parte inferior de la banda, en donde las interacciones son enlaces fuertes y los orbitales moleculares en la parte superior de la banda, en donde las interacciones son antienlaces fuertes. Los resultados son bandas $4s$ y $4p$ que se extienden en un intervalo relativamente amplio de energía, pero debido al principio de exclusión de Pauli [∞\(Sección 6.7\)](#) estas bandas sólo pueden ocupar dos y seis electrones por átomo, respectivamente.

La banda que se origina a partir del traslape de los orbitales $3d$ difiere en dos aspectos importantes. Debido a que los orbitales $3d$ son más pequeños, aunque la distancia interatómica sea la misma, se traslapan de manera menos eficaz, lo cual reduce la fuerza tanto de las interacciones estabilizadoras de enlace como de las interacciones desestabilizadoras de antienlace. El resultado es una banda que se expande a lo largo de un intervalo de energía mucho más estrecho. Pero debido a que existen cinco orbitales $3d$ en cada átomo, esta banda puede contener hasta diez electrones por átomo. El llenado de las bandas con electrones es semejante al llenado de un recipiente con agua. En un sólido la energía del orbital molecular más lleno se llama *nivel Fermi*. Sólo una energía pequeña lo separa de la energía del orbital más vacío. Los electrones ocupan los orbitales moleculares de menos energía disponibles para ellos, sin tener en cuenta los orbitales ocupados en el átomo individual. Los orbitales moleculares ocupados se encuentran sombreados en azul en la figura 23.15.

Muchas propiedades de los metales se pueden comprender a partir del sencillo diagrama de estructura de banda de la figura 23.15. Debido a que los electrones disponibles para enlace no llenan por completo los orbitales moleculares disponibles, es posible pensar en la banda de energía como un contenedor de electrones parcialmente lleno. El llenado incompleto de la banda de energía hace emerger sus propiedades metálicas características. Los electrones en los orbitales cerca de la parte superior de los niveles ocupados requieren muy poca entrada de energía para ser “promovidos” a orbitales de energía más alta que se encuentran desocupados. Bajo la influencia de cualquier fuente de excitación, como un potencial eléctrico aplicado o una entrada de energía térmica, los electrones se mueven a niveles previamente vacíos y de esta manera son libres para moverse a través de la red, lo que provoca el aumento de la conductividad térmica y eléctrica.

Sin el traslape de las bandas de energía, no es posible explicar las propiedades periódicas de los metales. En la ausencia de las bandas d y p se esperaría que la banda s se llene a la mitad para los metales alcalinos (Grupo 1A) y que se llene por completo para los metales alcalinoterreos (Grupo 2A). Si eso fuera cierto, los metales como el magnesio, el calcio y el estroncio se comportarían como semiconductores! Aunque la conductividad de los metales se puede entender de manera cualitativa mediante el uso del modelo de mar de electrones o del modelo del orbital molecular, muchas de las propiedades físicas de los metales de transición, como los puntos de fusión y ebullición graficados en la figura 23.14, se pueden explicar sólo mediante el modelo de red. El modelo del orbital molecular predice que los enlaces se tomarán primero más fuertes al aumentar el número de electrones de valencia y al ocupar los orbitales de enlace. Al pasar por los elementos de la mitad de la serie de los metales de transición, los enlaces se hacen más débiles al llenar los orbitales de antienlace.

Los enlaces fuertes entre los átomos originan metales con puntos de fusión y ebullición más altos, mayores calores de fusión, mayor dureza, y así sucesivamente. Los metales con un número pequeño de electrones por átomo, como el Rb o el Cs, tienen relativamente menos orbitales de enlace metal-metal ocupados. En los metales con un gran número de electrones por átomo, como el Zn o el Cd, los orbitales de enlace metal-metal se llenan, pero al mismo tiempo se ocupa también un alto porcentaje de orbitales de antienlace metal-metal. En ambos casos, estos enlaces serán mucho más débiles comparados con los elementos que se encuentran en medio de la serie de transición, lo que impacta de manera considerable el número de propiedades físicas. Sin embargo, debemos recordar que otros factores además del número de electrones (como el radio atómico, la carga nuclear y la estructura de empaquetamiento particular del metal) desempeñan también una función al determinar las propiedades de los metales.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál elemento, W o Hg, tiene un número de electrones más grande en los orbitales de antienlace?, ¿cuál esperarías que tenga un punto de fusión más alto?

23.6 ALEACIONES

Una **aleación** es un material que contiene más de un elemento y tiene las propiedades características de los metales. La aleación de los metales es de gran importancia debido a que es una de los medios principales de modificar las propiedades de los elementos metálicos puros. Por ejemplo, casi todos los usos comunes del hierro involucran la composición de aleaciones. El bronce está formado por aleaciones de cobre y estaño, mientras que el latón es una aleación de cobre y zinc. El cobre es el mayor componente en ambas aleaciones. El oro puro es muy blando para ser utilizado en joyería, pero las aleaciones de oro y cobre son muy duras. El oro puro se describe como de 24 kilates; la aleación más común en joyería es de 14 kilates, lo que significa que es 58% oro ($\frac{14}{24} \times 100\%$). Una aleación de oro de esta composición tiene la dureza adecuada para ser utilizada en joyería. La aleación puede ser amarilla o blanca, dependiendo de los elementos agregados. En la tabla 23.2 ▼ se presentan más ejemplos de aleaciones.

Las aleaciones se pueden clasificar como aleaciones en disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos. Las **aleaciones en disolución** son mezclas homogéneas en las que los componentes se dispersan al azar y de manera uniforme. Los átomos del soluto pueden tomar posiciones que normalmente ocupan los átomos del disolvente, por lo que forman **aleaciones de sustitución**. O pueden ocupar posiciones intersticiales en los “huecos” entre los átomos del disolvente y formar por tanto una **aleación intersticial**. Estos tipos aparecen diagramados en la figura 23.16 ▼.

Las aleaciones de sustitución se forman cuando los dos componentes metálicos tienen radios atómicos y características químicas de enlace similares. Por ejemplo, la plata y el oro forman tal aleación sobre el intervalo completo de composiciones posibles. Cuando dos metales difieren en sus radios por más de 15%, la solubilidad es más limitada.

Para formar una aleación intersticial, el componente presente en las posiciones intersticiales entre los átomos del disolvente debe tener un radio atómico de enlace mucho más pequeño que los átomos del solvente. Por lo general, un elemento intersticial es un no metal que se enlaza a los átomos vecinos. La presencia de enlaces extra proporcionada por el componente intersticial ocasiona que la red metálica se torne más dura, más fuerte y menos dúctil. Por ejemplo, el acero, que es mucho más duro y fuerte que el hierro puro, es una aleación de hierro puro que contiene hasta 3% de carbono. Los **aceros blandos** contienen menos de 0.2% de carbono; son maleables y dúctiles y se utilizan para fabricar cables, limas y cadenas. Los **aceros medianos** contienen 0.2-0.6% de carbono; son más duros que los aceros blandos y se usan para hacer vigas y rieles. El **acero al alto carbono**, que se utiliza en instrumentos cortantes, herramientas y resortes, contienen 0.6-1.5% de carbono. En los tres casos se pueden agregar otros elementos para formar **aceros de aleación**. Se pueden agregar vanadio y cromo para impartir fuerza y para incrementar la resistencia a la fatiga y a la corrosión. Por ejemplo, en Suecia un riel de acero que se utiliza en líneas que transportan cargadores pesados de minerales contiene 0.7% de carbono, 1% de cromo y 0.1% de vanadio.

PIÉNSELO UN POCO

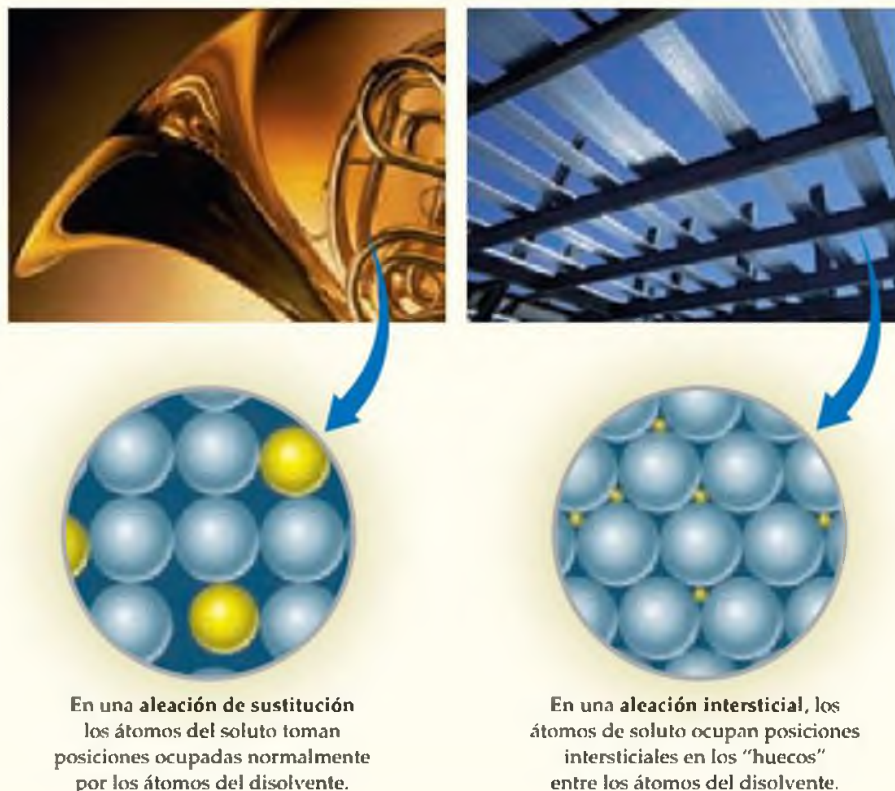
¿Es de esperar que la aleación de $\text{Pd}_{0.15}\text{B}_{0.15}$ sea una aleación de sustitución o una aleación intersticial?

TABLA 23.2 ■ Algunas aleaciones comunes

Elemento primario	Nombre de la aleación	Composición en masa	Propiedades	Usos
Bismuto	Metal de Wood	50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd	Bajo punto de fusión (70 °C)	Tapón de fusibles, aspersores automáticos
Cobre	Latón amarillo	67% Cu, 33% Zn	Dúctil, se puede pulir	Artículos de ferretería
Hierro	Acero inoxidable	80.6% Fe, 0.4% C, 18% Cr, 1% Ni	Resiste la corrosión	Vajillas
Plomo	Soldadura de plomero	67% Pb, 33% Sn	Punto de fusión bajo (275 °C)	Uniones para soldar
Plata	Plata fina	92.5% Ag, 7.5% Cu	Superficie brillante	Vajillas
	Amalgama dental	70% Ag, 18% Sn, 10% Cu, 2% Hg	Fácil de moldear	Amalgamas dentales

ORGANIZACIÓN DE LOS ÁTOMOS EN DOS TIPOS DE ALEACIONES DE DISOLUCIÓN

Las aleaciones de disolución son mezclas homogéneas en las cuales los componentes se dispersan de manera aleatoria y uniforme.



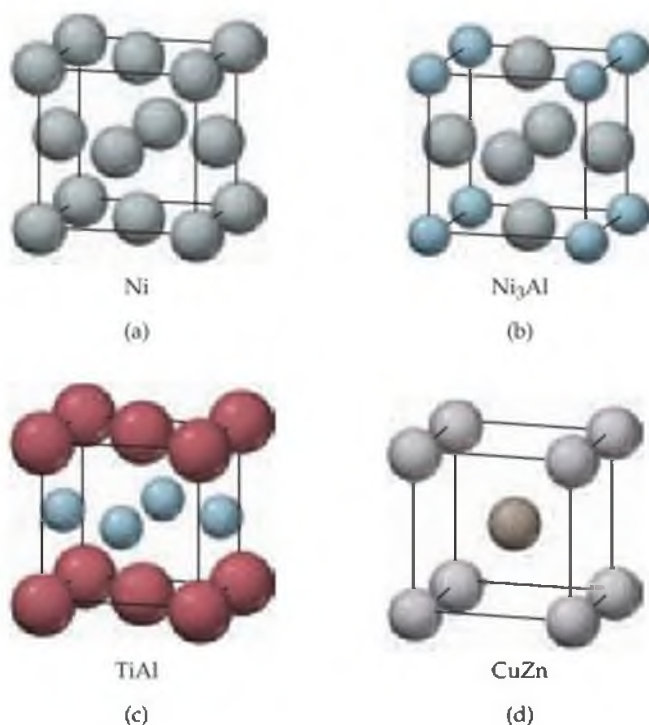
▲ **Figura 23.16 Aleaciones de sustitución e intersticiales.** Las esferas azules representan el metal principal; las esferas amarillas representan los demás componentes de la aleación.

Una de las aleaciones más importantes del hierro es el acero inoxidable, que contiene alrededor de 0.4% de carbono, 18% de cromo y 1% de níquel. El cromo se obtiene mediante la reducción de carbono de la cromita (FeCr_2O_4) en un horno eléctrico. El producto de la reducción es el *ferrocromo* (FeCr_2), el cual se agrega en la cantidad apropiada al hierro fundido que viene del convertidor, para lograr la composición deseada de acero. La relación de elementos presentes en el acero puede variar en gran medida, lo que imparte una variedad de propiedades físicas y químicas específicas a los materiales.

En una **aleación heterogénea** los componentes no se dispersan de manera uniforme. Por ejemplo, en la forma de acero conocida como *perlita* están presentes dos fases distintas (en esencia hierro puro y el compuesto Fe_3C , conocido como *cementita*) en capas alternadas. En general, las propiedades de las aleaciones heterogéneas dependen tanto de la composición como de la forma en la cual se forma el sólido a partir de la mezcla fundida. El enfriamiento rápido origina propiedades diferentes de las que se obtienen con un enfriamiento lento.

Compuestos intermetálicos

Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones homogéneas que tienen propiedades y composiciones definidas. A diferencia de las aleaciones de sustitución e intersticial, los diferentes tipos de átomos en un compuesto intermetálico están ordenados en vez de estar distribuidos de manera aleatoria. En la figura 23.17 ► aparecen ejemplos de la estructura ordenada atómica que se ve en algunas fases intermetálicas cúbicas importantes. La estructura ordenada de los átomos en un compuesto intermetálico origina por lo general mejor estabilidad estructural y puntos de fusión más altos que



◀ **Figura 23.17 Estructuras intermetálicas ordenadas.** (a) La celda unitaria cúbica centrada en la cara de un metal empaquetado cúbico compacto. (b) La estructura ordenada del Ni₃Al con átomos de níquel que aparecen en gris y átomos de aluminio en azul. (c) La estructura ordenada de TiAl con átomos de titanio que aparecen en rojo y átomos de aluminio en azul. (d) La estructura ordenada de ZnCu con átomos de cobre que aparecen en color cobre y átomos de zinc en gris.

los metales constituyentes. Estas características pueden ser atractivas para las aplicaciones a altas temperaturas. Por otro lado, con frecuencia los compuestos intermetálicos son más quebradizos que las aleaciones de sustitución.

Los compuestos intermetálicos desempeñan muchas funciones importantes en la sociedad moderna. El compuesto intermetálico Ni₃Al es un componente principal en los motores a reacción de los aviones debido a su resistencia a altas temperaturas y a su baja densidad. Las navajas de las máquinas de afeitar con frecuencia están recubiertas con Cr₃Pt, lo cual les da dureza, y permite a las navajas conservar su filo por un periodo más prolongado. Ambos compuestos tienen una estructura ordenada como muestra la figura 23.17(b). El compuesto Co₅Sm se utiliza en los imanes permanentes de los audífonos ligeros y en las bocinas de alta fidelidad debido a su gran fuerza magnética por unidad de peso. Un compuesto relacionado con la misma estructura, LaNi₅, se utiliza como ánodo en las baterías de níquel e hidruro metálico.

Un panorama detallado

ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

En 1961, un ingeniero naval, William J. Buechler, hizo un inesperado y afortunado descubrimiento. En busca del mejor metal para usarse en los conos de punta de los misiles, probó muchas aleaciones de metales. Una de ellas, un compuesto intermetálico de níquel y titanio, NiTi, se comportaba de manera muy extraña. Sin embargo, cuando golpeó el metal frío, se producía un ruido sordo. Sin embargo, cuando golpeaba el metal a una temperatura más alta, éste resonaba como una campana. El ingeniero Buechler sabía que la forma en que se propaga un sonido en un metal está relacionada con su estructura metálica. Claramente, la estructura de la aleación NiTi habría cambiado al subir su temperatura de frío a caliente. Al final, descubrió una aleación que tenía memoria de forma.

Los metales y las aleaciones metálicas constan de muchas áreas cristalinas diminutas (*cristalitos*). Cuando se forma el metal bajo cierta forma a temperatura elevada, los cristalitos son forzados a un arreglo en particular unos con respecto a los otros. Al enfriar un metal normal, los cristalitos quedan "asegurados" en su

lugar debido a los enlaces entre ellos. Cuando el metal se dobla posteriormente, los esfuerzos resultantes pueden ser en ocasiones elásticos, como en un resorte. Sin embargo, con frecuencia el metal simplemente se deforma (por ejemplo, cuando se dobla un clavo o se arruga una hoja de papel de aluminio). En estos casos la flexión debilita los enlaces que mantienen juntos a los cristalitos, y después de repetir la flexión varias veces, el metal se rompe.

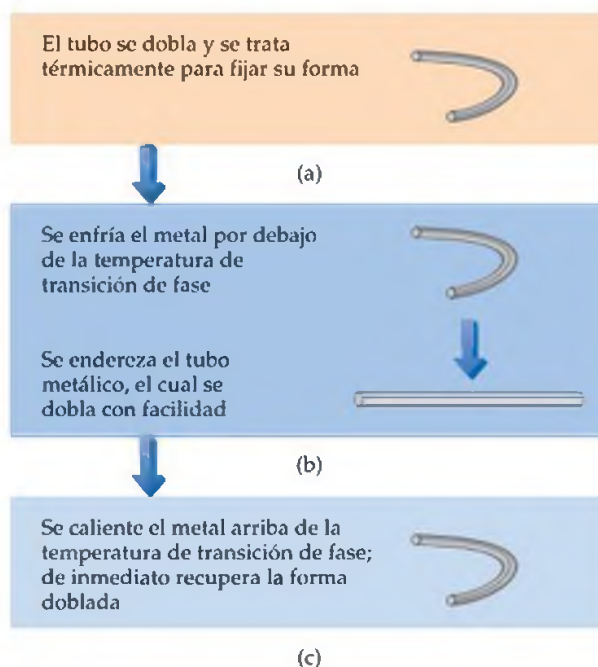
En una aleación con memoria de forma, los átomos pueden existir en dos arreglos de enlace diferentes, y representan dos fases de estado sólido diferentes. La fase de alta temperatura tiene enlaces fijos fuertes entre los átomos en los cristalitos. Por el contrario, la fase a menores temperaturas es muy flexible con respecto a los arreglos entre los átomos. De esta manera, cuando se distorsiona el metal a baja temperatura, los esfuerzos de distorsión son absorbidos *dentro* de los cristalitos mediante cambios en la red atómica. Sin embargo, en la fase a alta temperatura, la red atómica es rígida y los enlaces entre los cristalitos, como en un metal normal, absorben los esfuerzos debidos a la flexión.

continúa en la siguiente página

continúa

Para comprender cómo se comporta un metal con memoria de forma, suponga que se dobla una barra de aleación de NiTi en un semicírculo [Figura 23.18(a)►] y luego se calienta a alrededor de 500 °C. Luego se enfría el metal por debajo de la temperatura de transición para el cambio de fase a la forma flexible de baja temperatura. Aunque el metal frío permanece en forma semicircular, como en la figura 23.18(b), ahora es bastante flexible y se puede estirar o doblar a otra forma con facilidad. Cuando el metal se calienta después y se pasa a través de un cambio de fase hacia la fase “rígida”, éste “recuerda” su forma original y de inmediato la recupera como lo muestra la figura 23.18(c).

Existen muchos usos para tales aleaciones con memoria de forma. Por ejemplo, en un aparato de ortodoncia la forma curva, se puede formar a alta temperatura para que tenga la curvatura que es necesario que sigan los dientes. Luego, a baja temperatura, en donde el metal es flexible, se puede formar para que se ajuste a la boca del paciente que va a utilizarlo. Cuando se inserta el aparato en la boca y se calienta a la temperatura del cuerpo, el metal pasa a la fase rígida y ejerce una fuerza contra los dientes para intentar regresarlos a su forma original. Otros usos de los metales con memoria de forma incluyen las válvulas de cierre accionadas por calor en líneas de procesos industriales, las cuales no necesitan una fuente de energía externa. Actualmente, las aleaciones con memoria de forma se evalúan también para su uso médico en las cánulas metálicas, insertadas en venas angostas para mantenerlas abiertas. La cánula de aleación NiTi enfriada se encuentra en forma colapsada. Al calentarse en el cuerpo, la cánula se expande al tamaño original que "recuerda".



▲ Figura 23.18 Comportamiento de una aleación con memoria de forma.

23.7 METALES DE TRANSICIÓN

Muchos de la mayoría de los metales más importantes de la sociedad moderna son los metales de transición. Los metales de transición, que ocupan el bloque *d* de la tabla periódica (Figura 23.19 ♥), incluyen elementos tan conocidos como el cromo, el hierro, el níquel y el cobre. Incluyen también elementos menos conocidos que han llegado a desempeñar funciones importantes en la tecnología moderna, como los que contiene el motor de reacción de alto rendimiento que se muestra en la figura 23.1. En esta sección consideraremos algunas de las propiedades físicas y químicas de los metales de transición.

Propiedades físicas

Varias propiedades físicas de los elementos de la primera serie de transición se presentan en la tabla 23.3 ►. Algunas de estas propiedades, como la energía de ionización y el radio atómico, son características de los átomos aislados. Otras, como la densidad y el punto de fusión, son características del metal sólido.

3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

▲ **Figura 23.19** Elementos de transición de la tabla periódica. Los metales de transición son los elementos que ocupan el bloque *d* de la tabla periódica.

TABLA 23.3 ■ Propiedades de los elementos de la primera serie de transición

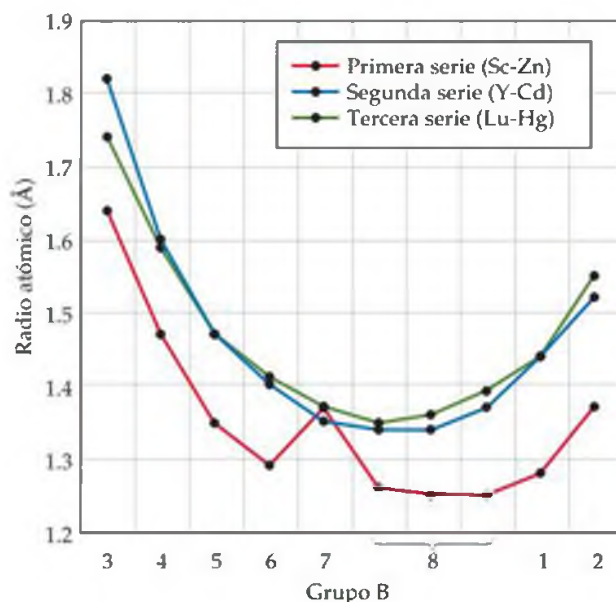
Grupo:	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento:	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Configuración electrónica	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Primera energía de ionización (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Radio en sustancias metálicas (Å)	1.64	1.47	1.35	1.29	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37
Densidad (g/cm ³)	3.0	4.5	6.1	7.9	7.2	7.9	8.7	8.9	8.9	7.1
Punto de fusión (°C)	1541	1660	1917	1857	1244	1537	1494	1455	1084	420

Las propiedades de los metales varían de manera similar a lo largo de cada serie (periodo). Ya se ha visto la evidencia de esto en los puntos de fusión y de ebullición de los metales (Figura 23.14). En la figura 23.20 se presenta otro ejemplo en donde se grafica el radio atómico en estructuras metálicas empaquetadas compactas en función del número de grupo*. La variación que se aprecia en la figura 23.20 es un resultado de dos fuerzas opuestas. Por otro lado, el aumento de la carga nuclear efectiva favorece una disminución constante en el radio al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de cada serie de transición. Por otro lado, la fuerza del enlace metálico aumenta hasta llegar al medio de cada serie de transición y luego disminuye al llenarse los orbitales de antienlace. (Sección 23.5). Como principio general un enlace se acorta al hacerse más fuerte. (Sección 8.8) Para los grupos del 3B al 6B estos dos efectos funcionan de manera cooperativa y el resultado es una disminución rápida del radio. Al desplazarse en el grupo 6B los dos efectos se actúan en sentido opuesto entre sí, lo que hace más lenta la disminución y en algún momento origina el aumento en el radio.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes elementos tendrá el mayor radio atómico de enlace: Cr, Mn, Re?, ¿cuál tendrá el menor?

El bloqueo parcial de la carga nuclear debido a los electrones adicionales produce un efecto importante e interesante en la tercera serie de los metales de transición. En general, el radio aumenta al moverse hacia abajo en la familia, debido al aumento del número cuántico principal de los electrones de la capa exterior. (Sección 7.3) Sin embargo, una vez que nos desplazamos más allá de los elementos del grupo 3B, los elementos de la segunda y tercera serie de transición tienen casi los mismos radios. Por ejemplo, en el grupo 5B, el tantalio tiene casi el mismo radio que el niobio. Este efecto tiene su origen en la serie de los lantánidos, los elementos con números atómicos del 57 al 70, que se localizan entre el Ba y Lu (vea la cubierta interior). El llenado de los orbitales $4f$ a través de los elementos lantánidos provoca un aumento constante en la carga efectiva nuclear, lo que produce una contracción en el tamaño llamada **contracción lantánida**. Esta contracción compensa justamente el aumento que esperaríamos al desplazarse de la segunda a la tercera serie. De esta manera, los metales de transición de las series segunda y tercera en cada grupo tienen aproximadamente los mismos radios a todo lo largo de las series. Por consecuencia, los metales de las series segunda y tercera en un grupo dado tienen gran similitud en sus propiedades químicas. Por ejemplo, las propiedades químicas del circonio y del hafnio son muy similares. Estos elementos siempre se presentan juntos en la naturaleza y son muy difíciles de separar.



▲ **Figura 23.20** Radios de los metales de transición. La variación en el radio de los átomos de los metales de transición en sustancias metálicas empaquetadas compactas como una función de la posición en la tabla periódica.

*Observe que los radios definidos de esta manera, con frecuencia denominados radios metálicos, de alguna manera difieren de los radios covalentes definidos en la sección 7.3.

Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

Los metales de transición deben su ubicación en la tabla periódica al llenado de las subcapas d . Muchas de las propiedades químicas y físicas de los metales de transición, resultan de las características únicas de los orbitales d . Para un átomo de metal de transición dado, los orbitales de valencia $(n-1)d$ son más pequeños que los orbitales de capa de valencia ns y np correspondientes. En términos de mecánica cuántica las funciones de onda de los orbitales $(n-1)d$ disminuyen más rápido al alejarse del núcleo que las funciones de onda de los orbitales ns y np . Esta característica de los orbitales d limita su interacción con los orbitales en los átomos vecinos, pero no tanto como para no considerarla respecto a los átomos de sus alrededores. Como resultado se comportan como electrones de valencia en muchos casos pero más como los electrones internos en otros. Los detalles dependen de la ubicación del elemento en la tabla periódica y el ambiente del átomo.

Cuando los metales de transición se oxidan, pierden sus electrones s externos antes de perder los electrones de la subcapa d . (Sección 7.4) Por ejemplo, la configuración electrónica de Fe es $[Ar]3d^64s^2$ mientras que la de Fe^{2+} es $[Ar]3d^6$. La formación de Fe^{3+} requiere la pérdida de un electrón $3d$, lo que da $[Ar]3d^5$. La mayoría de los iones de los metales de transición contienen parcialmente ocupadas las subcapas d , lo que es responsable en gran medida de las diversas características de los metales de transición:

1. Con frecuencia presentan más de un estado de oxidación estable.
2. Muchos de sus compuestos son coloridos, como lo muestra la figura 23.21. (Más adelante se explicará el origen de estos colores en el capítulo 24).
3. Los metales de transición y sus compuestos presentan propiedades magnéticas interesantes e importantes.

En la figura 23.22 aparece un resumen de los estados de oxidación comunes diferentes de cero para la primera serie de transición. Los estados de oxidación que aparecen como grandes círculos azules son aquellos que se encuentran con más frecuencia ya sea en la disolución o en los compuestos sólidos. Los que se muestran como pequeños círculos verdes son menos comunes. Observe que el Sc presenta

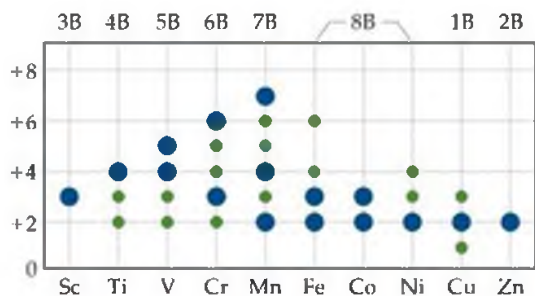
solamente el estado de oxidación +3 y Zn presenta solamente el estado de oxidación +2. Sin embargo, los otros metales presentan una variedad de estados de oxidación. Por ejemplo, el Mn por lo general se encuentra en disolución en los estados de oxidación +2 (Mn^{2+}) y +7 (MnO_4^-). En estado sólido el estado de oxidación +4 (como en MnO_2) es común. Los estados de oxidación +3, +5 y +6 son menos comunes.

El estado de oxidación +2, que se presenta comúnmente para la mayor parte de estos metales, se debe a la pérdida de sus dos electrones $4s$ externos. Este estado de oxidación está presente para todos estos elementos excepto para el Sc, donde el ion $3+$ con una configuración $[Ar]$ es particularmente estable.

Los estados de oxidación por arriba de +2 se deben a pérdidas sucesivas de electrones $3d$. Desde el Sc al Mn el estado de oxidación máximo aumenta de +3 a +7, lo que iguala en cada caso al número total $4s$ más $3d$ electrones en el átomo. De esta manera, el manganeso tienen un estado de oxidación máximo de $2 + 5 = +7$. Al desplazarse a la derecha más allá de Mn en la primera serie de transición, disminuye el estado de oxidación máximo. Esta disminución se debe en parte a la atracción de los electrones de los orbitales d con el núcleo, la cual se incrementa más rápido que la atracción de los electrones del orbital s con el núcleo al moverse de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica. Así, en cada periodo los electrones d se vuelven más parecidos a los internos al aumentar el número atómico. Al momento de llegar al zinc, no es posible eliminar los electrones de los orbitales $3d$ a través de



▲ **Figura 23.21** Sales de los iones de metales de transición y sus disoluciones. De izquierda a derecha: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .



▲ **Figura 23.22** Los estados de oxidación diferentes de cero de la primera serie de transición. Los círculos más grandes indican los estados de oxidación más comunes.

la oxidación química. En la segunda y tercera serie de transición el aumento en el tamaño de los orbitales $4d$ y $5d$ hace posible que se logren estados de oxidación máximos tan altos como +8, lo que se consigue en RuO_4 y OsO_4 . En general, los estados de oxidación máximos se presentan sólo cuando los metales se combinan con los elementos más electronegativos, en especial O, F y en algunos casos Cl.

Magnetismo

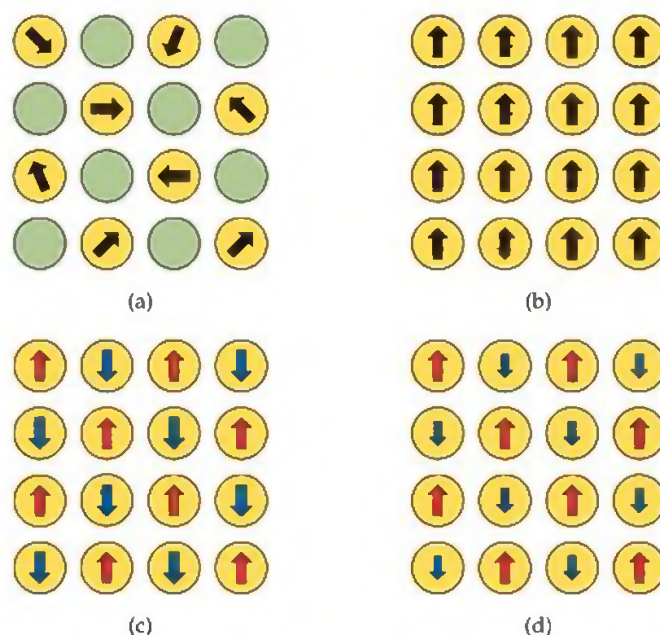
Las propiedades magnéticas de los metales de transición y sus compuestos son interesantes e importantes. Las medidas de las propiedades magnéticas proporcionan información respecto a los enlaces químicos. Además, en la tecnología moderna se tienen muchos usos importantes de las propiedades magnéticas.

Un electrón posee un “espín” que le confiere un momento magnético, ocasionando que se comporte como un imán diminuto. (Sección 9.8) En un sólido diamagnético, uno en el cual todos los electrones en el sólido están apareados, los electrones de espín hacia arriba y espín hacia abajo se cancelan entre sí. Las sustancias diamagnéticas por lo general se describen como no magnéticas, pero cuando una sustancia diamagnética se coloca en un campo magnético, los movimientos de los electrones provocan que la sustancia sea repelida débilmente por el imán.

Cuando un átomo o ion posee uno o más electrones no apareados, se dice que la sustancia es *paramagnética*. (Sección 9.8) En un sólido paramagnético los electrones en átomos o iones adyacentes no influyen en los electrones no apareados en átomos o iones vecinos del sólido. Como resultado los momentos magnéticos en los átomos o iones individuales están orientados en forma aleatoria, como muestra la figura 23.23(a). Sin embargo, cuando se colocan en un campo magnético, los momentos magnéticos se alinean casi paralelos entre sí, lo que produce una interacción de atracción neta con el imán. En consecuencia, una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético.

Cuando piensa en un imán es probable que tenga la imagen de un imán de hierro sencillo (Figura 23.24). El hierro exhibe **ferromagnetismo**, una forma de magnetismo mucho más fuerte que el paramagnetismo. El ferromagnetismo se presenta cuando los electrones no apareados de los átomos o de los iones en un sólido experimentan la influencia de las orientaciones de los electrones de sus vecinos. El arreglo más estable (de menor energía) resulta cuando los espines de los electrones de átomos o iones adyacentes se alinean en la misma dirección, como se aprecia en la figura 23.23(b). Cuando un sólido ferromagnético se coloca en un campo magnético, los electrones tienden a alinearse fuertemente en una dirección paralela al campo magnético. La atracción al campo magnético que resulta puede ser casi como un millón de veces más fuerte que para una sustancia paramagnética sencilla. Cuando se elimina el campo magnético externo, las interacciones entre los electrones ocasionan que el sólido como un conjunto mantenga un momento magnético. Entonces nos referimos a esto como un *imán permanente*. Los únicos elementos de los metales de transición que presentan ferromagnetismo son Fe, Co y Ni. Muchas aleaciones presentan también ferromagnetismo, el cual en algunos casos es más fuerte que el ferromagnetismo de los metales puros. En particular, el magnetismo poderoso se encuentra en ciertos compuestos intermetálicos que contienen tanto metales de transición como metales lantánidos. Dos de los ejemplos más importantes son SmCo_5 y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

En la figura 23.23 se describen dos tipos adicionales de magnetismo en los que intervienen los arreglos ordenados de electrones no apareados. En los materiales que presentan **antiferromagnetismo** los electrones no apareados en un átomo dado se alinean de tal manera que sus espines se orienten en dirección opuesta a los espines de los átomos vecinos, como muestra la figura 23.23(c). En una sustancia antiferromagnética los electrones con espines hacia arriba y hacia abajo se cancelan entre sí. Ejemplos de antiferromagnetismo se presentan entre los metales (como el Cr), aleaciones (como FeMn) y óxidos de metales de transición (como Fe_2O_3 , LaFeO_3 y MnO).



▲ **Figura 23.23** Tipos de comportamientos magnético.

(a) Paramagnético sencillo: los centros con momentos magnéticos no se alinean a menos que la sustancia esté en un campo magnético. (b) Ferromagnético: donde los espines de los centros acoplados se alinean en una dirección común. (c) Antiferromagnético: en donde los espines de los centros acoplados se alinean en dirección opuesta. (d) Ferrimagnético: en donde los espines de los centros acoplados se alinean en direcciones opuestas, pero debido a que los dos centros magnéticos tienen números diferentes de electrones no apareados, los campos magnéticos no se cancelan por completo.



▲ **Figura 23.24** Imanes permanentes.

Los imanes permanentes están hechos de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

Una sustancia que presenta **ferrimagnetismo** tiene características tanto de un ferromagneto como de un antiferromagneto. Al igual que un antiferromagneto, los electrones no apareados se alinean a sí mismos de tal forma que apuntan hacia la dirección opuesta de sus vecinos. Sin embargo, a diferencia del antiferromagneto los momentos magnéticos netos de los electrones con espín hacia arriba no se cancelan por completo con los electrones con espín hacia abajo. Esto puede suceder ya sea porque los centros magnéticos tienen números diferentes de electrones no apareados (por ejemplo, NiMnO_3), el número de sitios magnéticos alineados en una dirección es más grande que el de la dirección opuesta (por ejemplo, $\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), o ambas (por ejemplo, Fe_3O_4). Debido a que los momentos magnéticos no se cancelan, las propiedades generales de los materiales ferrimagnéticos son muy parecidas a las que presentan los materiales ferromagnéticos.

Todos los materiales ordenados magnéticamente (ferromagnetos, ferrimagnetos y antiferromagnetos) se vuelven paramagnéticos al calentarse arriba de su temperatura crítica. Esto sucede cuando la energía térmica es suficiente para superar las fuerzas que son responsables de la orientación de los espines con respecto a sus vecinos. A esta temperatura se le llama **temperatura Curie**, T_C para los ferromagnetos y los ferrimagnetos, y **temperatura Néel**, T_N , para los antiferromagnetos. Para Fe, Co y Ni las temperaturas Curie son de 770, 1115 y 354 °C, respectivamente.



▲ **Figura 23.25** Dos formas del ion **Cr(III)**. El tubo de ensayo a la izquierda contiene el ion cromo(III) hidratado violeta, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. El tubo de ensayo a la derecha contiene el ion verde $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.



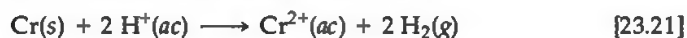
▲ **Figura 23.26** Disoluciones de **cromato y dicromato**. Las disoluciones de cromato de sodio, Na_2CrO_4 (izquierda) y dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (derecha) ilustran la diferencia en color de los iones cromato y dicromato.

23.8 QUÍMICA DE METALES DE TRANSICIÓN SELECTOS

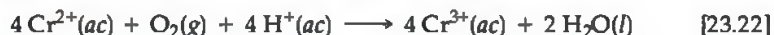
Consideremos brevemente ahora parte de la química de los tres elementos comunes de la primera serie de transición: cromo, hierro y cobre. Durante la lectura del libro, procure identificar las tendencias que explican las generalizaciones descritas previamente.

Cromo

El cromo se disuelve lentamente en ácido clorhídrico o sulfúrico diluido, con desprendimiento de hidrógeno. En la ausencia del aire, la reacción resulta en la formación de una disolución azul cielo del ion cromo(II) o cromoso:



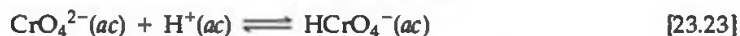
En presencia de aire, el ion cromo(II) se oxida rápido por el O_2 para formar el ion cromo(III). La reacción produce el ion verde $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (Figura 23.25 ◀). En una disolución fuertemente ácida, este ion reacciona lentamente con iones H^+ para formar el ion violeta $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Figura 23.25), el cual con frecuencia se representa como $\text{Cr}^{3+}(ac)$. Con frecuencia la reacción general en la disolución ácida está dada simplemente como se muestra en la ecuación 23.22.



PIÉNSELO UN POCO

¿Espera que el ion Cr^{3+} contenga electrones no apareados?

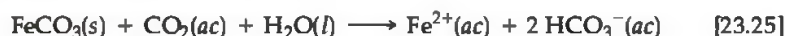
El cromo se encuentra con frecuencia en disolución acuosa con estado de oxidación +6. En disolución básica el ion cromato amarillo (CrO_4^{2-}) es la más estable. En disolución ácida se forma el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



La ecuación 23.24 es una reacción de condensación en la que se separa agua a partir de dos iones HCrO_4^- . Ocurren reacciones similares entre los oxianiones de otros elementos, como el fósforo. (Sección 22.8) El equilibrio entre los iones dicromato y cromato se observa con facilidad debido a que el CrO_4^{2-} es amarillo brillante y el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es anaranjado intenso, como se puede apreciar en la figura 23.26 ◀. El ion dicromato en disolución ácida es un agente oxidante fuerte, como lo demuestra su potencial de reducción grande y positivo. Por el contrario, el ion cromato en disolución básica no es un agente oxidante particularmente fuerte.

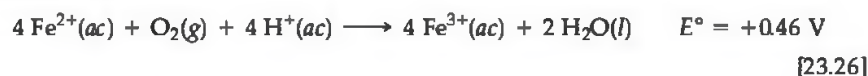
Hierro

Ya explicamos la metalurgia del hierro con más detalle en la sección 23.2. Aquí se considera parte de su química importante en disolución acuosa. El hierro existe en disoluciones acuosas ya sea en los estados de oxidación +2 (ferroso) o +3 (férico). Con frecuencia se encuentra en aguas naturales debido a que éstas entran en contacto con depósitos de FeCO_3 ($K_{ps} = 3.2 \times 10^{-11}$). El CO_2 disuelto en el agua puede entonces ayudar a disolver el mineral:



El Fe^{2+} disuelto, junto con el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , contribuyen a la dureza del agua. (Sección 18.6)

Los potenciales de reducción estándar en el apéndice E indican mucho respecto al tipo de comportamiento químico que se puede esperar del hierro. El potencial para la reducción del estado +2 al metal es negativo; sin embargo, la reducción del estado +3 al +2 es positiva. Por lo tanto, el hierro debe reaccionar con ácidos que no son tan oxidantes, como el ácido sulfúrico o el ácido acético diluido para formar $\text{Fe}^{2+}(ac)$, como en efecto ocurre. Sin embargo, en presencia del aire, el $\text{Fe}^{2+}(ac)$ tiende a ser oxidado a $\text{Fe}^{3+}(ac)$, como se aprecia en la fem estándar positiva para la ecuación 23.26:



■ EJERCICIO RESUELTO 23.3 | Cómo escribir medias reacciones para una reacción de oxidación-reducción

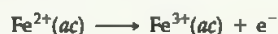
Escriba las dos medias reacciones balanceadas para la reacción en la ecuación 23.26.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide escribir dos medias reacciones de oxidación-reducción que juntas formen una reacción de oxidación-reducción.

Estrategia: Es necesario separar las dos medias reacciones para formar la reacción balanceada dada. Podemos comenzar mejor si observamos que el Fe aparece en los estados +2 y +3 y que el oxígeno aparece en los estados de oxidación 0 y -2.

Resolución: Podemos ver que el hierro se oxida de un estado de oxidación +2 a +3. La media reacción para este proceso es



El oxígeno en un medio ácido se reduce:



Para lograr una ecuación balanceada, son necesarios cuatro Fe^{2+} por cada O_2 . Por lo tanto, todo lo que se requiere para obtener la ecuación 23.26 es multiplicar por 4 la media reacción de oxidación.

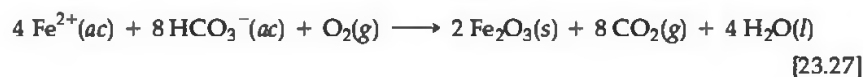
Comentario: Como vimos en el texto, el potencial para la oxidación de $\text{Fe}^{2+}(ac)$ es negativo, pero el potencial para la reducción de $\text{O}_2(g)$ en una disolución ácida acuosa es suficientemente positivo para superarlo, lo que provoca un potencial general positivo para la reacción de la ecuación 23.26.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

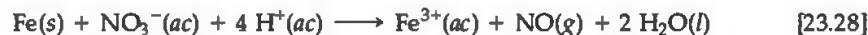
Calcule el potencial estándar para la reacción de la ecuación 23.22.

Respuesta: 1.64 V.

Probablemente habrá visto ejemplos en los cuales el agua que gotea de una llave o desde otra salida deja una mancha café. El color café se debe al óxido de hierro(II) insoluble, formado por la oxidación de hierro(II) presente en el agua:

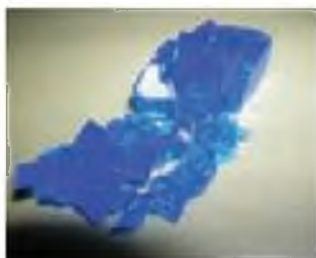


Cuando el metal hierro reacciona con un ácido oxidante como el ácido nítrico diluido y caliente, se forma $\text{Fe}^{3+}(ac)$ de manera directa:





▲ **Figura 23.27** Precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La adición de una disolución de NaOH a una disolución acuosa de Fe^{3+} ocasiona la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



▲ **Figura 23.28** Cristales de sulfato de cobre(II) pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.



▲ **Figura 23.29** Precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La adición de una disolución de NaOH a una disolución acuosa de Cu^{2+} ocasiona la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

En el estado de oxidación +3 el hierro es soluble en una disolución ácida como el ion hidratado, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Sin embargo, este ion se hidroliza con facilidad: ∞ (Sección 16.11)



Cuando una disolución ácida de hierro(III) se hace más básica, se forma un precipitado gelatinoso café rojizo, descrito con más exactitud como óxido hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 23.27 ◀). En esta formulación n representa un número indefinido de moléculas de agua, dependiendo de las condiciones precisas de la precipitación. Por lo general, el precipitado que se forma está representado sólo como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es muy baja ($K_{\text{ps}} = 4 \times 10^{-38}$). Se disuelve en una disolución fuertemente ácida pero no en una disolución básica. El hecho de que *no* se disuelva en una disolución básica es la base del proceso Bayer, en la cual el aluminio se separa de las impurezas, primordialmente el hierro(III). ∞ (Sección 23.3)

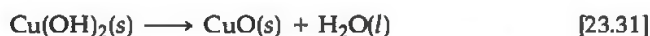
Cobre

En su química en disolución acuosa, el cobre presenta dos estados de oxidación: +1 (cuproso) y +2 (cúprico). En el estado de oxidación +1 el cobre posee una configuración electrónica $3d^{10}$. Con frecuencia las sales de Cu^+ son insolubles en agua y en su mayoría de color blanco. En una disolución acuosa el ion Cu^+ se desproporciona con facilidad:

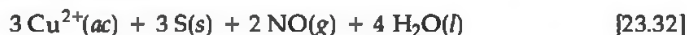
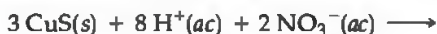


Debido a esta reacción y a que el cobre(I) se oxida con facilidad en cobre(II) bajo la mayoría de las condiciones de la disolución, el estado de oxidación +2 es por mucho el más común.

Muchas sales de Cu^{2+} , incluyendo el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 y CuCl_2 , son solubles en agua. El sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), una sal muy utilizada, tiene cuatro moléculas de agua enlazadas al ion cobre y una quinta unida al ion SO_4^{2-} por medio de enlaces por puente de hidrógeno. La sal es azul y por lo general se llama *vitriolo azul* (Figura 23.28 ◀). Las disoluciones acuosas del Cu^{2+} , en las que el ion cobre se coordina con moléculas de agua, también son azules. Entre los compuestos insolubles del cobre(II) está el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, el cual se forma cuando se agrega NaOH a una disolución acuosa de Cu^{2+} (Figura 23.29 ◀). Este compuesto azul pierde agua fácilmente durante el calentamiento para formar óxido de cobre(II) de color negro:



El CuS es uno de los compuestos menos soluble del cobre(II) ($K_{\text{ps}} = 6.3 \times 10^{-36}$). Esta sustancia negra no se disuelve en NaOH , NH_3 , o ácidos no oxidantes como HCl . Sin embargo, se disuelve en HNO_3 , el cual oxida el sulfuro a azufre:



Con frecuencia se agrega CuSO_4 al agua para detener el crecimiento de las algas y hongos, y otras preparaciones de cobre se rocían o se espolvorean en las plantas para protegerlas de los organismos inferiores e insectos. Por lo general los compuestos del cobre no son tóxicos a los humanos, excepto en grandes cantidades. Nuestra dieta diaria incluye por lo general de 2 a 5 mg de cobre.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

La mena comercial más importante del cromo es la *cromita* (FeCr_2O_4). (a) ¿Cuál es la asignación más razonable de los estados de oxidación al Fe y al Cr en esta mena? (b) Por debajo de los 74 K el FeCr_2O_4 se ordena magnéticamente de manera que los electrones no apareados en el cromo apunten en la dirección opuesta a los del hierro. ¿Qué tipo de estado magnético describe el FeCr_2O_4 por debajo de los 74 K? ¿esperaría que aumentara o disminuiría el magnetismo al enfriar el FeCr_2O_4 a través de la transición a 74 K? (c) La cromita se puede reducir en un horno de arco eléctrico (el cual proporciona el calor necesario) mediante el uso de coque (carbón). Escriba una ecuación química balanceada para esta reducción, la cual forma ferrocromo (FeCr_2). (d) Dos de las formas principales del cromo en el estado de oxidación +6 son CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Represente las estructuras de Lewis para estas especies. (Sugerencia: podría ser útil que considerara las estructuras de Lewis de los aniones no metálicos de la misma fórmula). (e) El cromo metálico se utiliza en aleaciones (por ejemplo, el acero inoxidable) y en galvanoplastia, pero el cromo solo no es muy

utilizado, en parte debido a que no es dúctil a temperaturas ordinarias. A partir de lo que hemos aprendido en el capítulo sobre el enlace metálico y sus propiedades, sugiera por qué el cromo es menos dúctil que la mayoría de los metales.

SOLUCIÓN

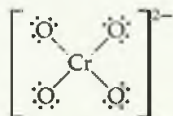
(a) Debido a que cada oxígeno tiene un número de oxidación de -2 los cuatro oxígenos representan un total de -8 . Si los metales tienen números de oxidación enteros, nuestras opciones son $\text{Fe} = +4$ y $\text{Cr} = +2$, o $\text{Fe} = +2$ y $\text{Cr} = +3$. La última opción parece ser la más razonable debido a que es inusual un número de oxidación $+4$ para el hierro (aunque una alternativa pudiera ser que el Fe es $+3$ y los dos Cr tienen estados de oxidación diferentes de $+2$ y $+3$, las propiedades de la cromita indican que los dos Cr tienen el mismo número de oxidación).

(b) El Fe^{2+} y el Cr^{3+} tienen configuraciones electrónicas $[\text{Ar}]3d^6$ y $[\text{Ar}]3d^3$, respectivamente. Por lo tanto, el Fe^{2+} tendrá cuatro electrones no apareados y el Cr^{3+} tendrá tres electrones no apareados. Debido a que se alinean en direcciones opuestas, el FeCr_2O será tanto antiferromagnético como ferrimagnético. Debido a que los iones poseen diferentes números de electrones no apareados así como el hecho de que existe el doble de iones de Cr^{3+} como de iones Fe^{2+} , sus espines no se cancelan entre sí, y el FeCr_2O_4 será ferrimagnética por debajo de los 74 K. El comportamiento magnético de un ferrimagneto es similar al de un ferromagneto, de manera que es probable ver un gran aumento en el magnetismo por debajo de los 74 K.

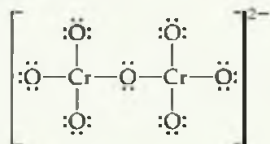
(c) La ecuación balanceada es



(d) Se espera que en el CrO_4^{2-} , el Cr estará rodeado en forma tetraédrica por cuatro oxígenos. La configuración electrónica del átomo de Cr es $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$, dado que sus seis electrones se pueden utilizar en los enlaces, muy similar al átomo S en SO_4^{2-} . Estos seis electrones se deben compartir con los cuatro átomos de O , cada uno de los cuales tiene seis electrones de capa de valencia. Además, el ion tiene una carga $2-$. De esta manera, tenemos un total de $6 + 4(6) + 2 = 32$ electrones de valencia para colocar en la estructura de Lewis. Si se coloca un par de electrones en cada enlace $\text{Cr}-\text{O}$ y se agregan pares de electrones no compartidos a los oxígenos, son necesarios precisamente 32 electrones para alcanzar un octeto alrededor de cada átomo:



En el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la estructura es análoga a la del ion difosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), el cual se explicó en la sección 22.8. Podemos pensar que el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ está formado por una reacción de condensación como la que se presenta en la ecuación 23.24.



(e) Recuerde que el cromo, con seis electrones disponibles para formar enlaces, tiene un enlace metálico relativamente fuerte entre los metales de la serie de transición, como lo demuestran su punto de fusión elevado (Figura 23.14). Esto significa que las distorsiones de la red metálica similares a las que ocurren cuando los metales se estiran para formar alambres requerirán más energía que la de otros metales con enlaces metálicos más débiles.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 23.1 Los elementos metálicos se extraen de la litosfera, la porción sólida superior de nuestro planeta. Los elementos metálicos se presentan en la naturaleza en los minerales, que son compuestos inorgánicos sólidos que se encuentran en distintos depósitos o menas. Los componentes deseados de una mena se deben separar de los componentes no deseados, llamados ganga. La metalurgia se ocupa de la obtención de metales a partir de estas fuentes y de la comprensión y modificación de las propiedades de los metales.

Sección 23.2 La pirometalurgia es el uso de calor para provocar reacciones químicas que convierten una mena de una forma química a otra. En la calcinación se calienta una mena para eliminar una sustancia volátil, como al calentar una mena de carbonato para eliminar el CO_2 . En la tostación, la mena se calienta bajo condiciones que provocan su reacción con la atmósfera del horno. Por ejemplo, las menas de sulfuro se pueden calentar para oxidar el azufre en SO_2 . En un proceso de fundición se forman en el horno dos

o más capas de materiales insolubles entre sí. Una capa consta de metal fundido y la otra capa (**escoria**) está compuesta de minerales de silicato fundido y otros materiales iónicos como los fosfatos.

El hierro, el metal más utilizado en la sociedad moderna, se obtiene de sus menas de óxido mediante la reducción en un alto horno. El agente reductor es el carbono, en la forma de coque. La piedra caliza (CaCO_3) se agrega para que reaccione con los silicatos presentes en la mena cruda para formar escoria. El hierro crudo del alto horno, llamado hierro de arrabio, se lleva por lo general directamente hacia un convertidor, en donde ocurre la **refinación** para producir distintos tipos de acero. En el convertidor el hierro fundido reacciona con el oxígeno puro para oxidar los elementos que lo impurifican.

Sección 23.3 La **hidrometalurgia** es el uso de procesos químicos que ocurren en disolución acuosa para separar un mineral a partir de su mena o un elemento particular a partir de otros. En la **lixiviación**, se trata una mena con un reactivo acuoso para disolver un componente de manera selectiva. En el **proceso Bayer** el aluminio se disuelve de manera selectiva a partir de la bauxita mediante el tratamiento con una disolución de NaOH concentrada.

Sección 23.4 La **electrometalurgia** es el uso de métodos electrolíticos para preparar o purificar un elemento metálico. El sodio se prepara mediante la electrólisis de NaCl fundido en una **celda de Downs**. El aluminio se obtiene mediante el **proceso Hall-Héroult** por la electrólisis de Al_2O_3 en criolita fundida (Na_3AlF_6). El cobre se purifica a través de la electrólisis de una disolución de sulfato de cobre acuosa utilizando ánodos compuestos de cobre impuro.

Sección 23.5 Las propiedades de los metales pueden explicarse de manera cualitativa mediante el **modelo de mar de electrones**, en el cual los electrones se visualizan como si fueran libres para moverse a través de la estructura del metal. En el modelo del orbital molecular los orbitales atómicos de valencia de los átomos del metal interactúan para formar bandas de energía que están llenas parcialmente por los electrones de valencia. Las bandas que se forman a partir de los orbitales *s*, *p* y *d* de capas de valencia se traslapan de manera que todos los metales tienen bandas parcialmente llenas. Los orbitales que constituyen la banda de energía se deslocalizan sobre los átomos del metal, y sus energías están muy poco espaciadas. Debido a que las diferencias de energía entre los orbitales en la banda son tan pequeñas, la promoción de los electrones hacia orbitales de mayor energía requiere muy poca energía. Esto aumenta la alta conductividad eléctrica y térmica, así como otras propiedades metálicas características.

Sección 23.6 Las **aleaciones** son materiales que poseen propiedades características de los metales y están compuestos de más de un elemento. Por lo general, uno o más elementos metálicos son los componentes principales. Las **aleaciones en disolución** son aleaciones homogéneas en las cuales los componentes se distribuyen de manera uniforme, mientras que en las **aleaciones heterogéneas** los componentes no se distribuyen de manera uniforme; por el contrario, están presentes dos o más fases distintas con composiciones características. Las aleaciones en disolución pueden ser tanto **aleaciones de sustitución**, en donde los átomos de los diferentes metales ocupan sitios de átomos metálicos en forma aleatoria en la red, o **aleaciones intersticiales**, en donde átomos más pequeños con frecuencia no metálicos ocupan sitios intersticiales entre los átomos metálicos. Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones homogéneas que tienen propiedades y composiciones definidas.

Secciones 23.7 y 23.8 Los metales de transición se caracterizan por un llenado incompleto de los orbitales *d*. La presencia de electrones *d* en los elementos de transición origina múltiples estados de oxidación. Al movernos a través de una serie dada de metales de transición, la atracción entre los núcleos y los electrones de valencia aumenta más rápido para los electrones que ocupan los orbitales *d* que para los electrones que ocupan los orbitales *s*. Como resultado, los últimos elementos de transición en un periodo dado tienden a adoptar estados de oxidación menores. Aunque los radios atómicos y iónicos aumentan en la segunda serie comparados con la primera, los elementos de las series segunda y tercera son similares con respecto a éstas y otras propiedades. Esta similitud se debe a la **contracción lantánida**.

La presencia de electrones no apareados en los orbitales de valencia da origen a un comportamiento magnético interesante en los metales de transición y sus compuestos. En las sustancias **ferromagnéticas**, **ferrimagnéticas** y **antiferromagnéticas** los espines de los electrones no apareados de los átomos en un sólido se ven afectados por los de los átomos vecinos. En una sustancia ferromagnética los espines apuntan todos en la misma dirección. En una sustancia antiferromagnética los espines apuntan en direcciones opuestas y se cancelan entre sí. En una sustancia ferrimagnética los espines apuntan en direcciones opuestas, pero no se cancelan por completo. Las sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas se utilizan para fabricar imanes permanentes.

El capítulo concluye con un repaso conciso de la química de los tres metales de transición comunes: cromo, hierro y cobre.

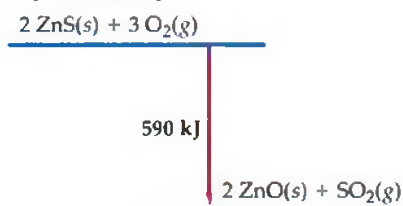
HABILIDADES CLAVE

- Comprender las diferencias entre los metales, minerales y menas.
- Escribir ecuaciones químicas balanceadas para ilustrar los tipos de reacciones que resultan cuando un mineral experimenta calcinación o tostación.
- Comprender y escribir las ecuaciones químicas balanceadas para los procesos que se utilizan para convertir una mena de hierro en acero.
- Comprender y escribir las ecuaciones químicas balanceadas para el proceso Bayer por medio del cual se separa el aluminio de otros metales, por lo general el hierro.
- Describir los procesos electrometalúrgicos utilizados para producir sodio, aluminio y cobre, y escribir ecuaciones químicas balanceadas para ellos.

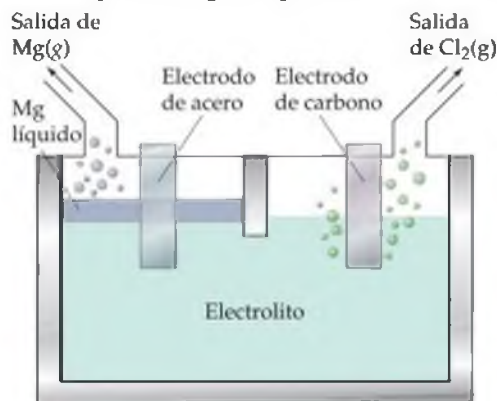
- Explicar la relación entre la estructura electrónica de los metales y sus propiedades físicas.
- Utilizar el modelo del orbital molecular para predecir de manera cualitativa las tendencias de punto de fusión, punto de ebullición y dureza de los metales.
- Explicar la manera en que difieren las aleaciones en disolución y las aleaciones heterogéneas.
- Describir las diferencias entre las aleaciones de sustitución, aleaciones intersticiales y compuestos intermetálicos.
- Familiarizarse con las tendencias periódicas en los radios y los estados de oxidación de los iones de metales de transición, incluyendo el origen y el efecto de la contracción lantánida.
- Comprender las diferencias entre el paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

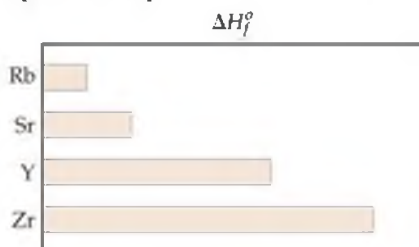
- 23.1** El diagrama muestra el cambio de entalpía aproximada en la tostación de ZnS . ¿La reacción de tostación provoca un aumento o una disminución en la temperatura de tostación del horno? Explique su respuesta. De acuerdo con su respuesta, ¿es necesario calentar la mena para producir la tostación? [Sección 23.2]



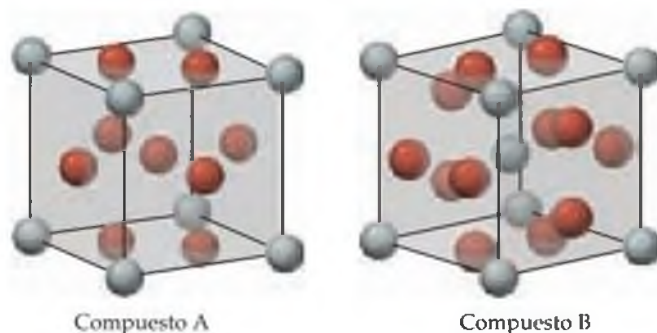
- 23.2** El magnesio se produce de manera comercial mediante la electrólisis de una sal fundida mediante el uso de una celda similar a la que aparece abajo: (a) ¿Qué sal se utiliza como electrolito? (b) ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? (c) Escriba la reacción general de celda y las medias reacciones individuales. (d) ¿Qué precauciones es necesario tomar con respecto al magnesio que se forma? [Sección 23.4]



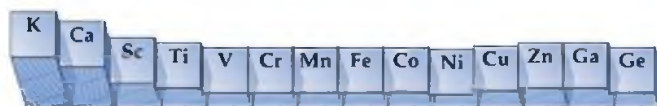
- 23.3** La entalpía de formación estándar de los elementos gaseosos varía entre algunos metales del cuarto periodo como aparece en la siguiente figura. ¿Es de esperar que el molibdeno tenga una entalpía de formación estándar mayor o menor que la del circonio?, ¿qué hay con el cadmio gaseoso? [Sección 23.5]



- 23.4** El Nb_3Sn y el SmCo_5 son dos compuestos intermetálicos importantes. El Nb_3Sn es un superconductor a partir del cual se construyen los electroimanes de un instrumento de imágenes por resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés), mientras que el SmCo_5 se utiliza para fabricar imanes permanentes poderosos. A continuación aparecen las celdas unitarias del Nb_3Sn y el SmCo_5 . Mediante el conteo de átomos en la celda unitaria, determine las fórmulas empíricas que corresponden a cada estructura. Luego utilice esta información para determinar cuál estructura corresponde a cuál compuesto intermetálico. (Sugerencia: en ambas estructuras todos los átomos que aparecen se localizan ya sea en los vértices de la celda unitaria, la celda unitaria centrada en el cuerpo, o las caras de la celda unitaria). [Sección 23.6]



- 23.5** La gráfica que aparece a continuación muestra la variación en una importante propiedad de los metales del K hasta Ge. ¿Es esta propiedad el radio atómico, la electronegatividad o la primera energía de ionización? Explique su elección. [Sección 23.7]



- 23.6** (a) Excepto por el escandio, el cromo es el único elemento en la figura 23.22 para el cual el estado de oxidación +3 es en general más estable que +2. Explique por qué el estado de oxidación +3 es más característico del escandio. (b) ¿Qué tipo de magnetismo esperaría del SrCrO_4 ? (c) Por analogía con los iones inorgánicos del mismo tipo de fórmula, prediga la estructura geométrica del ion permanganato, MnO_4^- . [Secciones 23.7 y 23.8]

EJERCICIOS

Metalurgia

- 23.7** Dos de los metales pesados más utilizados son el aluminio y el hierro. ¿Cuáles son las fuentes naturales más importantes de estos elementos?, ¿en qué estado de oxidación se encuentra cada metal en la naturaleza?
- 23.8** (a) La pirolusita (MnO_2) es un mineral de manganeso comercialmente importante. ¿Cuál es el estado de oxidación del Mn en este metal? (b) Mencione algunas de los reactivos que pudieran utilizarse para reducir esta mena al metal.
- 23.9** Explique con sus propias palabras qué significa la siguiente afirmación: “Esta mena consta de una concentración pequeña de calcopirita, junto con una cantidad considerable de ganga”.
- 23.10** ¿Qué significan los siguientes términos?: (a) calcinación, (b) lixiviación, (c) fundición, (d) escoria.
- 23.11** Complete y balancee cada una de las siguientes ecuaciones:
- (a) $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + \text{Na}(l) \longrightarrow$
- (b) $\text{PbCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
- (c) $\text{CdS}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
- (d) $\text{ZnO}(s) + \text{CO}(g) \xrightarrow{\Delta}$
- 23.12** Complete y balancee cada ecuación:
- (a) $\text{PbS}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
- (b) $\text{CoCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
- (c) $\text{WO}_3(s) + \text{H}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
- (d) $\text{VCl}_3(g) + \text{K}(l) \longrightarrow$
- (e) $\text{BaO}(s) + \text{P}_2\text{O}_5(l) \longrightarrow$
- 23.13** Una muestra que contiene PbSO_4 se va a refinar a metal Pb mediante la calcinación, seguido por la tostación. (a) ¿Cuál producto volátil esperaría que se produjera mediante la calcinación? (b) Proponga una atmósfera apropiada para acompañar la tostación. (c) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las dos etapas.
- 23.14** Considere la termodinámica de la calcinación. (a) La siguiente ecuación es una reacción genérica que representa la calcinación de un carbonato metálico:
- $$\text{MCO}_3(s) \longrightarrow \text{MO}(s) + \text{CO}_2(g)$$
- ¿Se espera que esta reacción se vuelva más o menos espontánea al aumentar la temperatura? (b) ¿Cuál es la energía libre estándar, ΔG° , para la reacción correspondiente a la calcinación de PbCO_3 (Ecuación 23.1) a 25°C en condiciones estándar?, ¿esta es una reacción espontánea? Si no es así, ¿a qué temperatura se vuelve espontánea esta reacción (asuma que los valores de ΔH° y S° no cambian con la temperatura)?
- 23.15** Utilice las cantidades termodinámicas dadas en el apéndice C para calcular ΔG° , ΔH° y ΔS° para la reacción que corresponde a la tostación de PbO en una atmósfera de CO (Ecuación 23.5). Aproxime las cantidades termodinámicas de Pb(l) mediante el uso de propiedades termodinámicas de Pb(s). ¿Esta es una reacción espontánea a 25°C bajo condiciones estándar?, ¿es exotérmica o endotérmica?
- 23.16** Evalúe la factibilidad para reducir TiO_2 a metal titanio por tostación en monóxido de carbono. (a) Escriba una reacción para este proceso. (b) Utilice las cantidades termodinámicas dadas en el apéndice C para calcular ΔG° , ΔH° y ΔS° para esta reacción. ¿Esta reacción es espontánea a 25°C bajo condiciones estándar? (c) Si se asume que los valores de ΔH° y S° no cambian con la temperatura, ¿a qué temperatura se hará espontáneo este proceso?, ¿cree que este proceso sería práctico?
- 23.17** ¿Cuál es el agente reductor principal en la reducción de la mena de hierro en un alto horno? Escriba la ecuación química balanceada para el proceso de reducción.
- 23.18** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la reducción de FeO y Fe_2O_3 por H_2 y por CO.
- 23.19** ¿Qué función desempeña cada uno de los siguientes materiales en los procesos químicos que ocurren en un alto horno?: (a) aire, (b) piedra caliza, (c) coque, (d) agua. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ilustrar sus respuestas.
- 23.20** (a) En el proceso básico del oxígeno para la formación de acero, ¿qué reacciones dan origen el aumento de la temperatura en el convertidor? (b) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación del carbono, azufre y silicio en el convertidor.
- 23.21** Describa la manera en que se pudiera utilizar la electrometalurgia para purificar el cobalto metálico crudo. Describa las composiciones de los electrodos y el electrolito, y escriba todas las reacciones en el electrodo.
- 23.22** Por lo general el estaño elemental se recupera de los depósitos de la mena casiterita (SnO_2). El óxido se reduce con carbono y el metal crudo se purifica mediante electrólisis. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para el proceso de reducción y para las reacciones en el electrodo de la electrólisis (asuma que se utiliza una disolución ácida de SnSO_4 como un electrolito en la electrólisis).

Metales y aleaciones

- 23.23** El sodio es una sustancia muy maleable, mientras que el cloruro de sodio no lo es. Explique estas diferencias en las propiedades.
- 23.24** El germanio tiene la misma estructura cristalina que el diamante (Figura 11.4). Basado en este hecho, ¿cree que sea probable que el germanio presente propiedades metálicas? Explique su respuesta.
- 23.25** Explique de qué manera el modelo de mar de electrones representa la conductividad térmica y eléctrica elevada de los metales.
- 23.26** (a) Compare las estructuras electrónicas del cromo atómico y del selenio atómico. ¿En qué aspectos son similares y en qué aspectos son diferentes? (b) El cromo es un metal y el selenio es un no metal. ¿Qué factores son importantes al determinar esta diferencia en las propiedades?

- 23.27** Las densidades de los elementos K, Ca, Sc y Ti es de 0.86, 1.5, 3.2 y 4.5 g/cm³, respectivamente. ¿Qué factores pudieran ser de mayor importancia para determinar esta variación?, ¿qué factor piensa que será el más importante?
- 23.28** Explique esta tendencia en los puntos de fusión: Y 1522 °C, Zr 1852 °C, Nb 2468 °C, Mo 2617 °C.
- 23.29** ¿Cuál esperaría que fuese el elemento más dúctil?, (a) Ag o Mo, (b) Zn o Si. En cada caso explique su razonamiento.
- 23.30** ¿De qué manera puede explicar la observación de que los metales alcalinos, como el sodio y el potasio, son lo suficientemente blandos para poderse cortar con una navaja?
- 23.31** El estaño existe en dos formas alotrópicas: el estaño gris tiene una estructura de diamante y el estaño blanco tiene una estructura empaquetada compacta. Una de estas formas alotrópicas es un semiconductor con un espacio de banda pequeño mientras que el otro es un metal. ¿Cuál es cuál?, ¿cuál forma esperaría que tenga la distancia del enlace Sn-Sn más grande?
- 23.32** La conductividad eléctrica del titanio es aproximadamente 2500 veces mayor que la del silicio. El titanio tiene una estructura empaquetada hexagonal compacta y el silicio tiene una estructura de diamante. Explique cómo se relacionan las estructuras con las conductividades eléctricas relativas de los elementos.
- 23.33** Defina el término *aleación*. Distinga entre aleaciones de disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos.
- 23.34** Distinga entre las aleaciones de sustitución e intersticiales. ¿Qué condiciones favorecen la formación de las aleaciones de sustitución?
- 23.35** Para cada una de las siguientes composiciones de aleaciones indique si se espera que sea una aleación de sustitución, una aleación intersticial o un compuesto intermetálico: (a) Fe_{0.97}Si_{0.03}, (b) Fe_{0.60}Ni_{0.40}, (c) Cu₃Au.
- 23.36** Para cada una de las siguientes composiciones de aleaciones indique si se espera que sea una aleación de sustitución, una aleación intersticial o un compuesto intermetálico: (a) Cu_{0.66}Zn_{0.34}, (b) Ag₃Sn, (c) Ti_{0.99}O_{0.01}.

Metales de transición

- 23.37** ¿Cuáles de las siguientes propiedades se consideran mejores características de los átomos libres aislados y cuáles son características del metal?: (a) conductividad eléctrica, (b) primera energía de ionización, (c) radio atómico, (d) punto de fusión, (e) calor de vaporización, (f) afinidad electrónica.
- 23.38** ¿Cuál de las siguientes especies esperaría que posea propiedades metálicas?: (a) TiCl₄, (b) aleación de NiCo, (c) W, (d) Ge, (e) Hg₂²⁺? Explique cada caso.
- 23.39** El circonio y el hafnio pertenecen a los elementos del grupo 4B de la segunda y tercera series de transición. Los radios de estos elementos son casi los mismos (Figura 23.20). Explique esta similitud.
- 23.40** ¿Qué significa el término contracción lantánida?, ¿qué propiedades de los elementos de transición son afectados por la contracción lantánida?
- 23.41** Escriba la fórmula para el fluoruro que corresponde al estado de oxidación más alto esperado para (a) Sc, (b) Co, (c) Zn, (d) Mo.
- 23.42** Escriba la fórmula del óxido que corresponde al estado de oxidación más alto esperado para (a) Cd, (b) V, (c) W, (d) Ru.
- 23.43** ¿Por qué el cromo presenta varios estados de oxidación en sus compuestos, mientras que el aluminio exhibe sólo el estado de oxidación +3?
- 23.44** El elemento vanadio presenta múltiples estados de oxidación en sus compuestos, incluyendo +2. El compuesto VCl₂ es conocido, mientras que ScCl₂ es desconocido. Utilice las configuraciones electrónicas y las cargas nucleares efectivas para explicar esta diferencia en el comportamiento.
- 23.45** Escriba la configuración electrónica esperada para (a) Cr³⁺, (b) Au³⁺, (c) Ru²⁺, (d) Cu⁺, (e) Mn⁴⁺, (f) Ir⁺.
- 23.46** ¿Cuál es la configuración electrónica esperada para (a) Ti²⁺, (b) Co³⁺, (c) Pd²⁺, (d) Mo³⁺, (e) Ru³⁺, (f) Ni⁴⁺?
- 23.47** ¿Cuál esperaría que se oxide con mayor facilidad, Ti²⁺ o Ni²⁺?
- 23.48** ¿Cuál esperaría que fuera el agente reductor más fuerte, Cr²⁺ o Fe²⁺?
- 23.49** ¿De qué manera la presencia de aire afecta las estabilidades relativas de los iones ferroso y férrico en disolución?
- 23.50** (a) Escriba las fórmulas químicas y los colores de los iones cromato y dicromato. (b) ¿Cuál de estos iones es más estable en una disolución ácida? (c) ¿Qué tipo de reacción está involucrada en su interconversión en la disolución?
- 23.51** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la reacción entre el hierro y (a) ácido clorhídrico, (b) ácido nítrico.
- 23.52** El MnO₂ reacciona con HCl acuoso para producir MnCl₂(ac) y el gas cloro. (a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. (b) ¿Es ésta una reacción de oxidación-reducción? Si es así, identifique los agentes reductor y oxidante.
- 23.53** A nivel atómico, ¿qué distingue a un material paramagnético de uno diamagnético?, ¿cómo se comporta cada uno de ellos en un campo magnético?
- 23.54** A nivel atómico, ¿qué distingue a un material antiferromagnético de uno diamagnético?
- 23.55** (a) A nivel atómico, ¿qué distingue a los materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos de los demás? (b) ¿Cuál de estos tipos de materiales magnéticos *no* se pueden utilizar para hacer un imán permanente?
- 23.56** Los dos minerales de óxido de hierro más importantes son la magnetita, Fe₃O₄ y la hematita, Fe₂O₃. Uno es un material ferrimagnético, mientras que el otro es un material antiferromagnético. (a) Según los estados de oxidación del hierro, ¿cuál podría ser el más ferrimagnético? (b) ¿Sería posible utilizar los campos magnéticos para separar estos minerales?

EJERCICIOS ADICIONALES

- 23.57** Escriba una ecuación química para la reacción que ocurre cuando el PbS se tuesta en el aire. ¿Por qué una planta de ácido sulfúrico podría localizarse cerca de una planta que tuesta menas de sulfuro?
- 23.58** Explique por qué los metales aluminio, magnesio y sodio se obtienen mediante electrólisis y no mediante reducción con los agentes reductores químicos.
- 23.59** Haga una lista de los agentes reductores químicos utilizados en la producción de metales, como se describe en este capítulo. Para cada uno de ellos, identifique un metal que se pueda formar mediante el uso de dicho agente reductor.
- 23.60** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes descripciones verbales: (a) El oxitricloruro de vanadio (VOCl_3) se forma por la reacción de cloruro de vanadio(III) con oxígeno. (b) El óxido de niobio(V) se reduce al metal con gas hidrógeno. (c) El ion hierro(III) en disolución acuosa se reduce a ion hierro(II) en presencia de polvo de zinc. (d) El cloruro de niobio(V) reacciona con agua para producir cristales de ácido nióbico (HfNbO_3).
- 23.61** Escriba una ecuación química balanceada que corresponda con cada una de las siguientes descripciones verbales: (a) El $\text{NiO}(s)$ se solubiliza lixiviándolo con ácido sulfúrico acuoso. (b) Después de la concentración, una mena que contiene el mineral carrolita (CuCo_2S_4) se lixivia con ácido sulfúrico acuoso para producir una disolución que contenga iones cobre y iones cobalto. (c) El dióxido de titanio se trata con cloro en presencia de carbono como agente reductor para formar TiCl_4 . (d) Bajo presión de oxígeno el $\text{ZnS}(s)$ reacciona a 150°C con ácido sulfúrico acuoso para formar sulfato de zinc soluble, con deposición de azufre elemental.
- 23.62** El cobre crudo que es sujeto a electrorrefinación contiene telurio como impureza. El potencial de reducción estándar entre el telurio y su estado de oxidación mínimo común, Te^{4+} , es
- $$\text{Te}^{4+}(ac) + 4e^- \longrightarrow \text{Te}(s) \quad E_{\text{red}}^\circ = 0.57 \text{ V}$$
- Dada esta información, describa el destino probable de las impurezas de telurio durante la electrorrefinación.
- 23.63** ¿Por qué el estado de oxidación +2 es común entre los metales de transición?, ¿por qué tantos metales de transición presentan una variedad de estados de oxidación?
- [23.64]** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan con las etapas de la siguiente explicación breve de la metalurgia del molibdeno. El molibdeno se presenta primordialmente como sulfuro, MoS_2 . Al hervir con ácido nítrico concentrado, se obtiene un residuo blanco de MoO_3 . Éste es un óxido ácido; cuando se disuelve en amoníaco concentrado caliente en exceso, al enfriar se cristaliza en molibdato de amonio. Al calentar el molibdato de amonio, se obtiene MoO_3 . Al calentar posteriormente a 1200°C en hidrógeno, se obtiene un polvo gris de molibdeno metálico.
- 23.65** Tanto el antimonio como el niobio poseen cinco electrones de capa de valencia y son conductores metálicos. ¿Qué elemento esperaría que fuera un mejor conductor de electricidad?
- [23.66]** Por lo general la introducción de carbono en una red metálica da como resultado una sustancia más dura, menos dúctil y con baja conductividad eléctrica y térmica. Explique por qué podría ser esto.
- 23.67** Las estabilidades termodinámicas de los tres complejos $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, aumenta del complejo H_2O al NH_3 y al CN^- . ¿Cómo esperaría que se comparen los potenciales de reducción de estos tres complejos?
- 23.68** Indique si cada uno de los compuestos siguientes esperaría que fuera diamagnético o paramagnético y dé una explicación para su respuesta en cada caso: (a) NbCl_5 , (b) CrCl_2 , (c) CuCl , (d) RuO_4 , (e) NiCl_2 .
- [23.69]** Asociado con cada sólido ferromagnético existe una temperatura conocida como su temperatura Curie. Al calentarse por arriba de su temperatura Curie, la sustancia no presenta ya ferromagnetismo pero se vuelve paramagnética. Utilice la teoría cinética molecular de los sólidos para explicar esta observación.
- 23.70** Asociada con cada sólido antiferromagnético existe una temperatura conocida como su temperatura Néel. Al calentarse por arriba de su temperatura Néel el comportamiento magnético cambia de antiferromagnético a paramagnético. Por el contrario, las sustancias diamagnéticas en general no se vuelven paramagnéticas al calentarse. ¿De qué manera explica esta diferencia de comportamiento?
- 23.71** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones características del manganeso elemental: (a) Reacciona con HNO_3 acuoso para formar una disolución de nitrato de manganeso(II). (b) Cuando el nitrato de manganeso(II) se calienta a 450 K , se descompone en MnO_2 . (c) Cuando se calienta MnO_2 a 700 K , se descompone en Mn_2O_3 . (d) Cuando el MnCl_2 sólido reacciona con $\text{F}_2(g)$, forma MnF_3 (uno de los productos es ClF_3).
- [23.72]** De acuerdo con la química descrita en este capítulo y en otros, proponga las ecuaciones químicas balanceadas para la siguiente secuencia de reacciones en las que interviene el níquel: (a) La mena de milerita, la cual contiene NiS , se tuesta en una atmósfera de oxígeno para producir un óxido. (b) El óxido se reduce al metal, con el uso de coque. (c) Al disolver el metal en ácido clorhídrico produce una disolución verde. (d) Al agregar hidróxido de sodio en exceso a la disolución provoca la precipitación de un material verde gelatinoso. (e) Al calentarse, el material verde pierde agua y produce un polvo verde.
- [23.73]** Indique si cada uno de los siguientes sólidos pudiera ser un aislante, un conductor metálico o un semiconductor: (a) TiO_2 , (b) Ge , (c) Cu_3Al , (d) Pd , (e) SiC , (f) Bi .

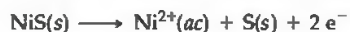
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 23.74** (a) Una carga de $3.3 \times 10^6 \text{ kg}$ de material que contiene 27% de Cu_2S y 13% de FeS se agrega a un convertidor y se oxida. ¿Cuál es la masa de $\text{SO}_2(g)$ que se forma? (b) ¿Cuál es la proporción molar de Cu y Fe en la mezcla resultante de óxi-

dos? (c) ¿Cuáles son las fórmulas probables de los óxidos formados en las reacciones de oxidación, asumiendo un exceso de oxígeno? (d) Escriba las ecuaciones balanceadas para representar cada una de las reacciones de oxidación.

23.75 Mediante el uso de los conceptos que se explicaron en el capítulo 13, indique por qué el metal fundido y las fases de escoria que se forman en el alto horno que aparecen en la figura 23.4 son inmiscibles.

23.76 En un proceso electrolítico el sulfuro de níquel se oxida en una reacción de dos etapas:



¿Qué masa de Ni^{2+} se produce en la disolución al pasar una corriente de 67 A por un periodo de 11.0 h, asuma que la celda tiene un 90% de eficiencia.

[23.77] (a) Mediante el uso de los datos en el apéndice C, estime el cambio de energía libre para la siguiente reacción a 1200 °C:



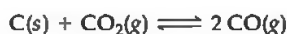
(b) ¿Qué le indica el valor sobre la posibilidad para llevar a cabo esta reacción a 1200 °C?

[23.78] (a) En el convertidor utilizado para la formación de acero (Figura 23.6), se insufla gas oxígeno a altas temperaturas directamente a un contenedor de hierro fundido. El hierro se convierte en herrumbre al exponerlo al aire a temperatura ambiente, pero el hierro no se oxida demasiado en el convertidor. Explique por qué sucede eso. (b) El oxígeno que se introduce al convertidor reacciona con distintas impurezas, particularmente con el carbono, el fósforo, el azufre, el silicio y metales impurificados. ¿Cuáles son los productos de estas reacciones y dónde terminan en el proceso?

23.79 El cobre(I) es un estado de oxidación no común en una disolución ácida acuosa debido a que el $\text{Cu}^+(ac)$ se desproporciona en Cu^{2+} y Cu. Utilice los datos del apéndice E para calcular la constante de equilibrio para la reacción:



23.80 La reducción de los óxidos metálicos se completa con frecuencia mediante el uso de monóxido de carbono como agente reductor. El carbono (coque) y el dióxido de carbono por lo general están presentes, dando lugar a la siguiente reacción:



Mediante el uso de los datos del apéndice C, calcule la constante de equilibrio para esta reacción a 298 K y a 2000 K, asumiendo que las entalpías y las entropías de formación no dependen de la temperatura.

23.81 Un proceso importante en la metalurgia del titanio es la reacción entre el dióxido de titanio y el cloro en presencia del carbono, el cual actúa como agente reductor, y da lugar a la formación de TiCl_4 gaseoso. (a) Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción y utilícela con los valores que aparecen en el apéndice C para calcular el cambio de entalpía estándar para esta reacción. ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica? (b) Escriba una reacción para la reacción directa entre el dióxido de titanio y el cloro para formar TiCl_4 y oxígeno. ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica?

23.82 El magnesio se obtiene mediante la electrólisis de MgCl_2 . (a) ¿Por qué no se utiliza una disolución acuosa de MgCl_2 en la electrólisis? (b) Muchas celdas están conectadas en paralelo mediante líneas de cobre extensas que transportan la corriente a las celdas. Asumiendo que las celdas tienen una

eficiencia del 96% al generar los productos deseados en la electrólisis, ¿qué masa de Mg se forma al pasar una corriente de 97,000 A durante un periodo de 24 h?

23.83 El fluoruro de vanadio(V) es una sustancia incolora que funde a 19.5 °C y hierve a 48.3 °C. Por otro lado, el fluoruro de vanadio(III), tiene un color amarillo-verdoso y se funde a 800 °C. (a) Sugiera una estructura y enlace para el VF_5 que explique sus puntos de fusión y ebullición. ¿Puede identificar un compuesto de un elemento no metálico que quizá tenga la misma estructura? (b) El VF_3 se prepara por la acción de HF sobre VCl_3 caliente. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (c) Mientras que el VF_5 es un compuesto conocido, los otros halogenuros de vanadio(V) son desconocidos. Sugiera por qué estos compuestos podrían ser inestables. (Sugerencia: la razones podrían tener que ver con el tamaño y factores electrónicos).

23.84 La galvanización de láminas de hierro se puede llevar a cabo de manera electrolítica mediante el uso de una celda electrolítica que contiene una disolución de sulfato de zinc. La lámina actúa como el cátodo y se utiliza un ánodo de grafito. Calcule el costo de la electricidad requerida para colocar una capa de zinc a 0.49 mm a ambos lados de una lámina de hierro de 2.0 m de ancho y 80 m de largo si la corriente es de 30 A, el voltaje es de 3.5 V y la eficiencia de la energía del proceso es de 90%. Asuma que el costo de la electricidad es de \$0.082 por kilowatt/hora. La densidad del zinc es 7.1 g/cm³.

23.85 Como se mencionó en el libro, el Ni_3Al se utiliza en las turbinas de los motores de avión debido a su fuerza y baja densidad. El metal níquel tiene una estructura cúbica empaquetada compacta con una celda unitaria cúbica centrada en la cara, mientras que Ni_3Al tiene la estructura cúbica ordenada que aparece en la figura 23.17(b). La longitud del borde de la celda unitaria cúbica es de 3.53 Å para el níquel y 3.56 Å para el Ni_3Al . Utilice estos datos para calcular y comparar las densidades de estos dos materiales.

[23.86] La plata se encuentra como Ag_2S en la mena argentita. (a) Mediante el uso de los datos de la tabla 17.1 y el apéndice D.3, determine la constante de equilibrio para la cianuración de Ag_2S a $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. (b) Basado en su respuesta del inciso (a), ¿consideraría que la cianuración es un medio práctico para lixiviar la plata a partir de la mena argentita? (c) La plata se encuentra también como AgCl en el mineral cerargirita. ¿Será factible el uso de la cianuración como proceso de lixiviación para esta mena?

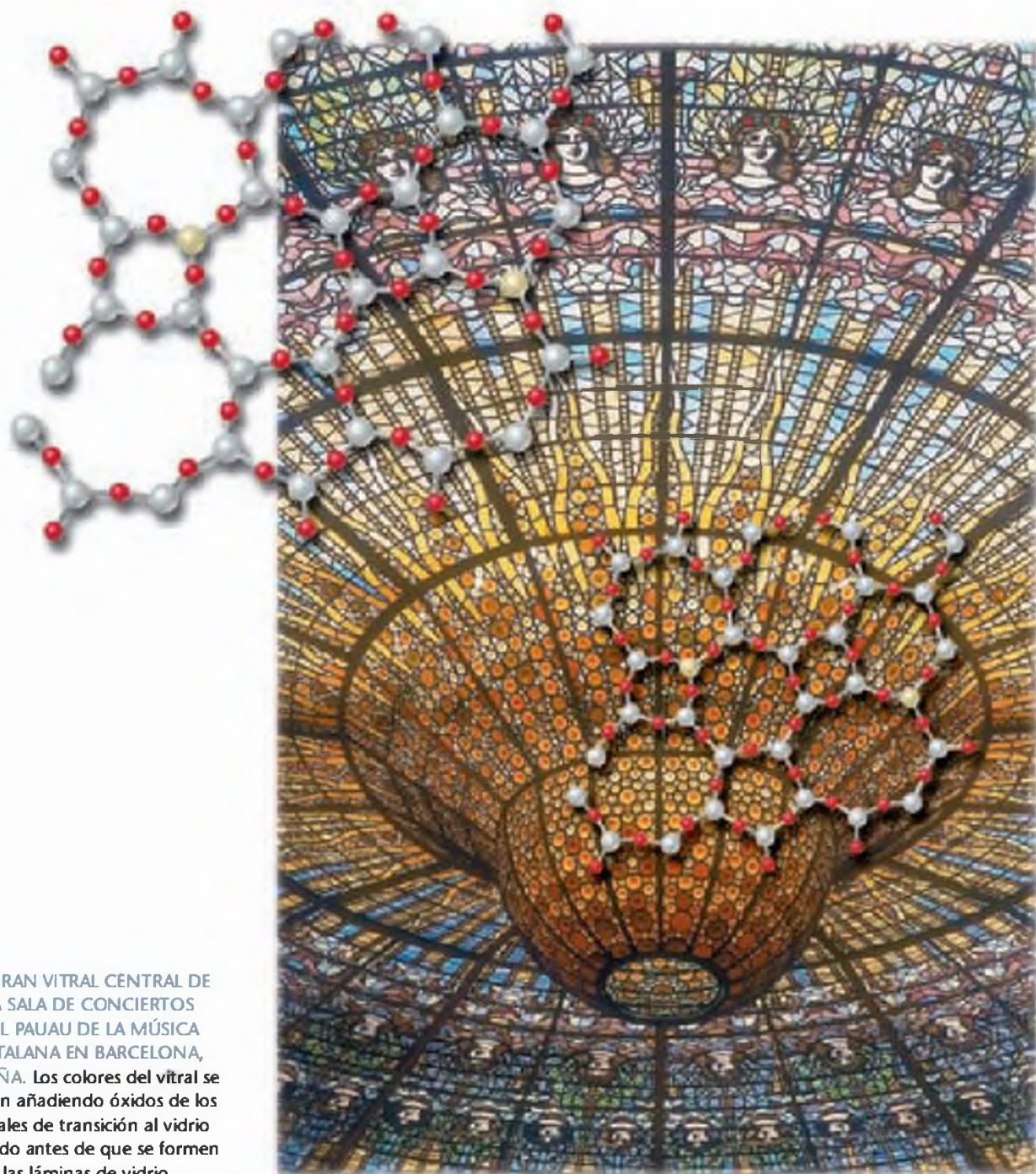
[23.87] Los calores de atomización, ΔH_{atom} en kJ/mol, de la primera serie de transición de los elementos son los siguientes:

Elemento	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
ΔH_{atom}	178	378	471	515	397	281	415	426	431	338

(a) Escriba una ecuación para el proceso que tiene que ver con la atomización, y describa los cambios electrónicos y estructurales que suceden. (b) El ΔH_{atom} varía de manera irregular después de la serie V. ¿De qué manera puede explicar esto, al menos en parte, mediante las configuraciones electrónicas de los átomos gaseosos? (Sugerencia: recuerde las explicaciones de las secciones 6.8 y 6.9).

CAPÍTULO 24

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN



EL GRAN VITRAL CENTRAL DE LA SALA DE CONCIERTOS DEL PAU AU DE LA MÚSICA CATALANA EN BARCELONA, ESPAÑA. Los colores del vitral se logran añadiendo óxidos de los metales de transición al vidrio fundido antes de que se formen las láminas de vidrio.

A CONTINUACIÓN...

24.1 Complejos metálicos

Comenzaremos presentando los conceptos de los *complejos metálicos* y *ligandos*, y proporcionaremos una breve historia sobre el desarrollo de la *química de coordinación*.

24.2 Ligandos con más de un átomo donador

Analizaremos algunas de las geometrías más comunes que presentan los complejos de coordinación con distintos *números de coordinación*.

24.3 Nomenclatura de la química de coordinación

Presentaremos la *nomenclatura* que se utiliza para nombrar a los compuestos de coordinación.

24.4 Isomería

Veremos que los compuestos de coordinación presentan *isomería*, en la que dos compuestos tienen

la misma composición pero estructuras diferentes.

Describiremos los tipos de isomería que presentan los compuestos de coordinación, incluyendo los *isómeros estructurales*, *isómeros geométricos* e *isómeros ópticos*.

24.5 Color y magnetismo

Explicaremos los conceptos básicos de *color* y *magnetismo* en los compuestos de coordinación.

24.6 Teoría del campo cristalino

Estudiaremos cómo la *teoría del campo cristalino* nos permite explicar algunas propiedades espectrales y magnéticas interesantes de los compuestos de coordinación.

LOS COLORES ASOCIADOS CON LA QUÍMICA SON HERMOSOS E INFORMATIVOS, ya que nos proporcionan una idea de la estructura y enlaces de la materia. Los compuestos de los metales de transición constituyen un grupo importante de sustancias coloridas. Algunas de ellas se utilizan como pigmentos de pinturas;

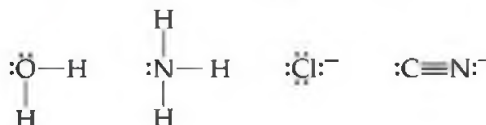
otros producen los colores del vidrio y de las piedras preciosas. Por ejemplo, los colores del vitral que aparece en la fotografía que inicia este capítulo se deben principalmente a compuestos de los metales de transición. ¿Por qué estos compuestos tienen color y por qué estos colores cambian cuando cambian los iones o moléculas enlazados al metal? La química que estudiaremos en este capítulo nos ayudará a responder estas preguntas.

En capítulos anteriores vimos que los iones metálicos pueden funcionar como ácidos de Lewis, formando enlaces covalentes con una variedad de iones y moléculas que funcionan como bases de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Hemos encontrado muchos iones y compuestos que resultan de tales interacciones. Por ejemplo, explicamos al $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y al $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ cuando abordamos el tema de equilibrio en las secciones 16.11 y 17.5. La hemoglobina es un importante compuesto de hierro responsable de la capacidad de la sangre para transportar oxígeno. ∞ (Secciones 13.6 y 18.4) En la sección 23.3 vimos que la hidrometalurgia depende de la formación de especies como el $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. En este capítulo nos enfocaremos en la abundante e importante química asociada con tales interacciones complejas de metales rodeados por iones y moléculas. A los compuestos metálicos de este tipo se les conoce como *compuestos de coordinación*.

24.1 COMPLEJOS METÁLICOS

Especies como el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ que son interacciones formadas por un ion metálico central enlazado a un grupo de moléculas o iones circundantes se conocen como **complejos metálicos**, o simplemente *complejos*. Si el complejo tiene una carga neta, por lo regular se le llama *ion complejo*. ∞ (Sección 17.5) A los compuestos que contienen complejos se les conoce como **compuestos de coordinación**. La mayoría de los compuestos de coordinación que estudiaremos contienen iones de metales de transición, aunque los iones de otros metales también pueden formar complejos.

Las moléculas o iones que se enlazan al ion metálico de un complejo se conocen como **ligandos** (de la palabra latina *ligare*, que significa “enlazar”). Hay dos ligandos NH_3 enlazados al Ag^+ en el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Cada ligando funciona como una base de Lewis, donando un par de electrones al metal para formar un enlace con el metal. ∞ (Sección 16.11) Así, cada ligando tiene al menos un par de electrones de valencia no compartido, como ilustran los siguientes ejemplos:



Estos ejemplos muestran que la mayoría de los ligandos son moléculas polares o aniones. Al formar un complejo, se dice que los ligandos *se coordinan* al metal.

El desarrollo de la química de coordinación: teoría de Werner

Debido a que los compuestos de los metales de transición presentan colores hermosos, la química de estos elementos cautivó en gran medida a los químicos, incluso antes de que surgiera la tabla periódica. A finales del siglo XVIII y durante el siglo XIX se aislaron y estudiaron muchos compuestos de coordinación. Estos compuestos mostraron propiedades que eran enigmáticas desde la perspectiva de las teorías de enlaces de aquella época. Por ejemplo, la tabla 24.1 ▼, presenta una serie de compuestos que resultan de la reacción de cloruro de cobalto(III) con amoníaco. Estos compuestos tienen colores increíblemente distintos. Incluso los dos últimos mencionados, cuya fórmula es $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$, tienen colores diferentes.

Las formulaciones modernas de estos compuestos se basan en diversas líneas de evidencia experimental. Por ejemplo, todos los compuestos de la tabla 24.1 son electrolitos fuertes (Sección 4.1), pero producen diferentes números de iones cuando se disuelven en agua. La disolución de $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ en agua forma cuatro iones por unidad formular (es decir, el ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y tres iones Cl^-), mientras que el $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ genera sólo tres iones por unidad formular (es decir, el ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ y dos iones Cl^-). Además, la reacción de los compuestos de nitrato de plata acuoso en exceso ocasiona la precipitación de cantidades variables de AgCl(s) ; la precipitación de AgCl(s) de esta forma con frecuencia se utiliza para probar el número de iones Cl^- “libres” en un compuesto iónico. Cuando el $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ se trata con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ en exceso, se producen 3 moles de AgCl(s) por cada mol de complejo, por lo que los tres iones Cl^- de la fórmula pueden reaccionar para formar AgCl(s) . En contraste, cuando el $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ se trata con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ de forma análoga, sólo se precipitan 2 moles de AgCl(s) por cada mol de complejo; uno de los iones Cl^- del compuesto no reacciona para formar AgCl(s) . Estos resultados se resumen en la tabla 24.1.

TABLA 24.1 ■ Propiedades de algunos complejos de cobalto(III) con amoníaco

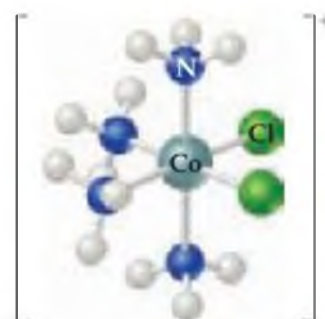
Formulación original	Color	Iones por unidad formular	Iones Cl^- “libres” por unidad formular	Formulación moderna
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	Anaranjado	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	Púrpura	3	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Verde	2	1	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Violeta	2	1	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

En 1893 el químico suizo Alfred Werner (1866-1919) propuso una teoría que explicó con éxito las observaciones de la tabla 24.1. Esta teoría se volvió el fundamento para comprender la química de coordinación. Werner propuso que los iones metálicos presentan tanto valencias “primarias” como “secundarias”. La valencia primaria es el estado de oxidación del metal, la cual es +3 en el caso de los complejos de la tabla 24.1. (Sección 4.4) La valencia secundaria es el número de átomos enlazados directamente al ion metálico, al que también se le llama **número de coordinación**. Para estos complejos de cobalto, Werner dedujo un número de coordinación de 6 con los ligandos en un arreglo octaédrico alrededor del ion Co^{3+} (Figura 9.9).

La teoría de Werner proporcionó una hermosa explicación para los resultados de la tabla 24.1. Las moléculas de NH_3 en los complejos son ligandos que están unidos al ion Co^{3+} ; si hay menos que seis moléculas de NH_3 , los ligandos restantes son iones Cl^- . El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la esfera de **coordinación del complejo**. Para escribir la fórmula química de un compuesto de coordinación, Werner sugirió utilizar corchetes (o paréntesis rectangular) para separar a los grupos que se encuentran dentro de la esfera de coordinación de otras partes del compuesto. Por lo tanto propuso que el $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ y el $\text{CoCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ se escriben de mejor forma como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, respectivamente. Además propuso que los iones cloruro que son parte de la esfera de coordinación están enlazados con tanta fuerza que no se disocian cuando el complejo se disuelve en agua. Entonces, la disolución de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ en agua produce un ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ y dos iones Cl^- ; sólo los dos iones “libres” Cl^- son capaces de reaccionar con Ag^+ (*ac*) para formar $\text{AgCl}(s)$.

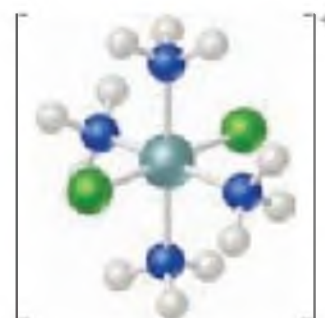
Las ideas de Werner también explicaron por qué hay dos formas diferentes del $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$. Utilizando los postulados de Werner formulamos el compuesto como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Como muestra la figura 24.1 ►, hay dos formas distintas de enlazar los ligandos del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, llamadas formas *cis* y *trans*. En el *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ los dos ligandos cloruro ocupan vértices adyacentes del arreglo octaédrico. En el *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ los cloruros se encuentran en posiciones opuestas entre sí. Como vimos en la tabla 24.1, la diferencia entre estos arreglos ocasiona que los compuestos tengan colores diferentes.

El conocimiento que Werner proporcionó acerca de los enlaces de los compuestos de coordinación es incluso más notable cuando nos damos cuenta de que su teoría es anterior a los conceptos de Lewis sobre los enlaces covalentes por más de 20 años! Debido a su enorme contribución a la química de coordinación, en 1913 Werner obtuvo el premio nobel de química.



Violeta

(a)



Verde

(b)

▲ **Figura 24.1** Las dos formas (isómeros) del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. (a) En el *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ los dos ligandos Cl ocupan vértices adyacentes del octaedro, mientras que (b) en el *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ se encuentran en posiciones opuestas entre sí.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.1

Identificación de la esfera de coordinación de un complejo

El paladio(II) tiende a formar complejos con un número de coordinación de 4. Uno de estos compuestos en un principio se formuló como $\text{PdCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$. (a) Sugiera la formulación del compuesto de coordinación adecuada para este compuesto. (b) Suponga que una disolución acuosa del compuesto se trata con $\text{AgNO}_3(ac)$ en exceso. ¿Cuántos moles de $\text{AgCl}(s)$ se forman por cada mol de $\text{PdCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el número de coordinación del Pd(II) y una fórmula química que indica que el NH_3 y el Cl^- son los ligandos potenciales. Se nos pide determinar (a) qué ligandos están unidos al Pd(II) en el compuesto y (b) cómo se comporta el compuesto frente al AgNO_3 en disolución acuosa.

Estrategia: (a) Debido a su carga, los iones Cl^- pueden estar en la esfera de coordinación, en donde están enlazados directamente al metal, o fuera de la esfera de coordinación, donde están enlazado de forma iónica al complejo. Como los ligandos NH_3 son neutros, deben estar en la esfera de coordinación. (b) Los cloruros que se encuentran en la esfera de coordinación no precipitarán como AgCl .

Resolución:

(a) Por analogía con los complejos de amoníaco del cobalto(III), predecimos que los tres grupos NH_3 del $\text{PdCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ funcionan como ligandos unidos al ion Pd(II) . El cuarto ligando alrededor del Pd(II) es uno de los iones cloruro. El segundo ion cloruro no es un ligando; sólo funciona como un anión de este compuesto iónico. Concluimos que la formulación correcta es $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.



(a)



(b)

▲ **Figura 24.2** Reacción de $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ y $\text{SCN}^{-}(\text{ac})$. (a) En la pipeta hay una disolución acuosa de NH_4SCN y en el matraz hay una disolución acuosa de Fe^{3+} . (b) El color intenso del ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ se forma cuando se adiciona el NH_4SCN al $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$.

(b) El ion cloruro que funciona como un ligando no precipitará como $\text{AgCl}(\text{s})$ después de la reacción con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$. Entonces, sólo el único Cl^{-} “libre” puede reaccionar. Por lo tanto esperamos que se produzca 1 mol de $\text{AgCl}(\text{s})$ por cada mol de complejo. La ecuación balanceada es $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}(\text{ac}) + \text{AgNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow [\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{NO}_3(\text{ac}) + \text{AgCl}(\text{s})$. Ésta es una reacción de metátesis (Sección 4.2) en la cual uno de los cationes es el ion complejo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^{+}$.

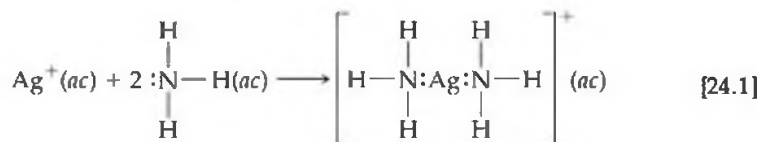
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga el número de iones producidos por unidad formular en una disolución acuosa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Respuesta: tres (el ion complejo, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, y dos iones cloruro).

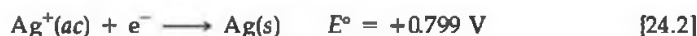
Enlace metal-ligando

El enlace entre un ligando y un ion metálico es un ejemplo de una interacción entre una base de Lewis y un ácido de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Debido a que los ligandos tienen pares de electrones no compartidos, pueden funcionar como bases de Lewis (donadoras de pares de electrones). Los iones metálicos (en particular los iones de metales de transición) tienen orbitales de valencia vacíos, por lo que pueden actuar como ácidos de Lewis (aceptores de pares de electrones). Podemos visualizar el enlace entre el ion metálico y el ligando como el resultado de compartir un par de electrones que pertenecía inicialmente al ligando:



La formación de enlaces metal-ligando pueden alterar notablemente las propiedades que observamos en el ion metálico. Un complejo metálico es una especie química distinta que presenta propiedades físicas y químicas diferentes a las del ion metálico y a las de los ligandos que lo conforman. Por ejemplo, los complejos pueden tener colores que difieren notablemente de aquellos que corresponden a los iones metálicos y ligandos que los componen. La figura 24.2 ◀ muestra el cambio de color que ocurre cuando se mezclan disoluciones acuosas de SCN^{-} y Fe^{3+} para formar $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$.

La formación del complejo puede también cambiar significativamente otras propiedades de los iones metálicos, como su capacidad de oxidación o reducción. Por ejemplo, el ion plata, Ag^{+} , se reduce con facilidad en agua:



En contraste, el ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ no se reduce tan fácilmente debido a que la formación de complejos mediante iones CN^{-} estabiliza la plata en el estado de oxidación +1:



Los iones metálicos hidratados en realidad son iones complejos en los que el ligando es agua. Entonces, el $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ consiste en gran medida de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. ∞ (Sección 16.11) Se forman iones complejos en disoluciones acuosas a partir de reacciones en las que los ligandos como NH_3 , SCN^{-} y CN^{-} reemplazan moléculas de H_2O en la esfera de coordinación del ion metálico.

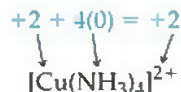
PIÉNSELO UN POCO

Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocasiona el cambio de color de la figura 24.2.

Cargas, números de coordinación y geometrías

La carga de un complejo es la suma de las cargas del metal central y de sus ligandos que lo rodean. En el caso del $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ podemos deducir la carga del ion complejo si primero reconocemos que el SO_4 representa al ion sulfato y que por lo tanto

tiene una carga de $2-$. Como el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga $2+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Luego podemos utilizar la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del cobre. Como los ligandos NH_3 son moléculas neutras, el número de oxidación del cobre debe ser $+2$.



■ EJERCICIO RESUELTO 24.2 | Cómo determinar el número de oxidación de un metal en un complejo

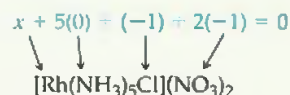
¿Cuál es el número de oxidación del metal central en el $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la fórmula química de un compuesto de coordinación y se nos pide determinar el número de oxidación de su átomo metálico.

Estrategia: Para determinar el número de oxidación del átomo de Rh, debemos definir las cargas con que contribuyen otros grupos de la sustancia. La carga general es cero, por lo que el número de oxidación del metal debe equilibrar la carga que se debe al resto del compuesto.

Resolución: El grupo NO_3 es el anión nitrato, el cual tiene una carga de $1-$, NO_3^- . Los ligandos NH_3 son neutros y el Cl es un ion cloruro coordinado, el cual tiene una carga $1-$, Cl^- . La suma de todas las cargas debe ser cero.



El número de oxidación del rodio, x , por lo tanto debe ser $+3$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino(II) rodeado por dos moléculas de amoníaco y dos iones bromuro?

Respuesta: Cero.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.3 | Cómo determinar la fórmula de un ion complejo

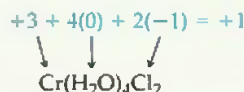
Un ion complejo contiene cromo(III) enlazado a cuatro moléculas de agua y a dos iones cloruro. ¿Cuál es su fórmula?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos un metal, su número de oxidación y el número de ligandos de cada tipo en un ion complejo que contiene el metal, y se nos pide escribir la fórmula química del ion.

Estrategia: Primero escribimos el metal y después los ligandos. Utilizamos las cargas del ion metálico y de los ligandos para determinar la carga del ion complejo. El estado de oxidación del metal es $+3$, el agua es neutra y el cloruro tiene una carga $1-$.

Resolución:



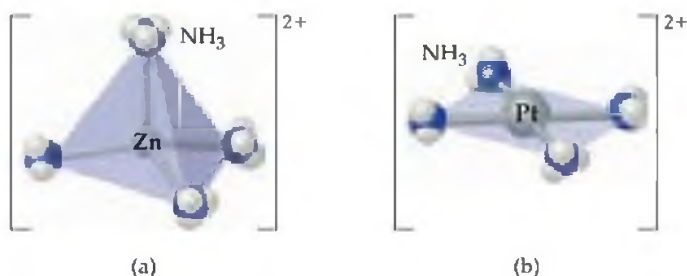
La carga del ion es $1+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula del complejo descrito en el Ejercicio de práctica que acompaña al Ejercicio resuelto 24.2.

Respuesta: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$.

► **Figura 24.3 Complejos con cuatro coordinados.** Las estructuras de (a) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y (b) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ilustran las geometrías tetraédricas y cuadrada plana, respectivamente. Éstas son las dos geometrías comunes para los complejos en los que el ion metálico tiene un número de coordinación de 4.



Recuerde que el número de átomos enlazados directamente al átomo metálico de un complejo se llama *número de coordinación*. El átomo del ligando enlazado directamente al metal se le llama *átomo donador*. Por ejemplo, el nitrógeno es el átomo donador del complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ que aparece en la ecuación 24.1. El ion plata en $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ tiene un número de coordinación de 2, mientras que cada ion cobalto en los complejos de Co(III) de la tabla 24.1 tiene un número de coordinación de 6.

Algunos iones metálicos presentan números de coordinación constantes. Por ejemplo, el número de coordinación del cromo(III) y el cobalto(III) invariablemente es 6, y el del platino(II) siempre es 4. Sin embargo, los números de coordinación de la mayoría de los iones metálicos varía con el ligando. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.

El número de coordinación de un ion metálico con frecuencia es influenciado por los tamaños relativos del ion metálico y de los ligandos que lo rodean. Entre más grande es el ligando, menos ligandos pueden coordinarse con el ion metálico. Entonces, el hierro(III) puede coordinarse con seis fluoruros en $[\text{FeF}_6]^{3-}$, pero sólo se coordina con cuatro cloruros en el $[\text{FeCl}_4]^-$. Los ligandos que transfieren carga negativa considerable al metal también producen números de coordinación reducidos. Por ejemplo, seis moléculas neutras de amoníaco pueden coordinarse con níquel(II) para formar $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, pero sólo pueden coordinarse con cuatro iones cianuros con carga negativa para formar $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

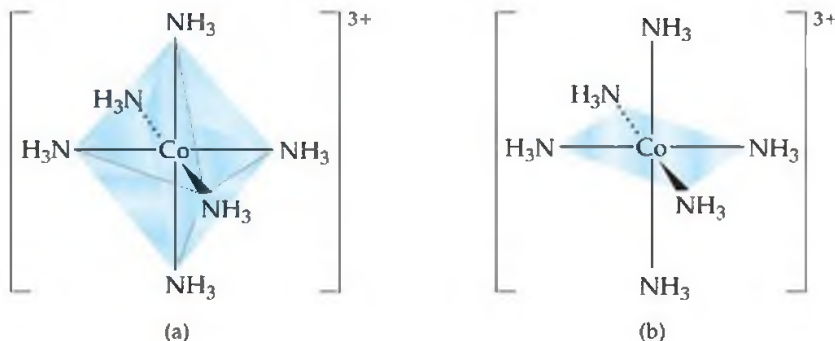
Los complejos con cuatro coordinados tienen dos geometrías comunes, la tetraédrica y la cuadrada plana, como muestra la figura 24.3 ▲. La geometría tetraédrica es la más común de las dos y es muy común entre los metales que no son de transición. La geometría cuadrada plana es característica de los iones de metales de transición con ocho electrones *d* en la capa de valencia, como el caso del platino(II) y el oro(III).

La gran mayoría de los complejos con seis coordinados tienen una geometría octaédrica, como muestra la figura 24.4(a) ▼. El octaedro en general se representa como un cuadrado plano con ligandos por arriba y por debajo del plano, como en la figura 24.4(b). Sin embargo, recuerde que todas las posiciones sobre un octaedro son geoméricamente equivalentes. ∞ (Sección 9.2)

PIÉNSELO UN POCO

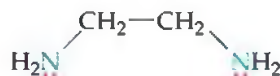
¿Cuáles son las geometrías más comúnmente asociadas con (a) el número de coordinación 4, (b) el número de coordinación 6?

► **Figura 24.4 Complejo con seis coordinados.** Dos representaciones de una esfera de coordinación octaédrica, el arreglo geométrico común para complejos en los que el ion metálico tiene un número de coordinación de 6. En (a) el poliedro azul claro es un octaedro. La representación en (b) es más fácil de dibujar que la de (a) y por lo tanto es una forma más común de ilustrar un complejo octaédrico.

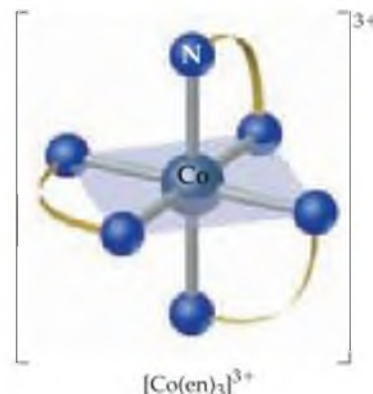


24.2 LIGANDOS CON MÁS DE UN ÁTOMO DONADOR

Los ligandos que hemos explicado hasta el momento, como el NH_3 y el Cl^- , se conocen como **ligandos monodentados** (del latín que significa “un diente”). Estos ligandos tienen un solo átomo donador y pueden ocupar un solo sitio en una esfera de coordinación. Algunos ligandos tienen dos o más átomos donadores que pueden coordinarse simultáneamente a un ion metálico y por consiguiente ocupar dos o más sitios de coordinación. Ellos se conocen como **ligandos polidentados** (“muchos dientes”). Debido a que parece que sujetan al metal entre dos o más átomos donadores, a los ligandos polidentados también se les conoce como **agentes quelantes** (de la palabra griega *chele*, “pinza”). Uno de estos ligandos es la **etilendiamina**:



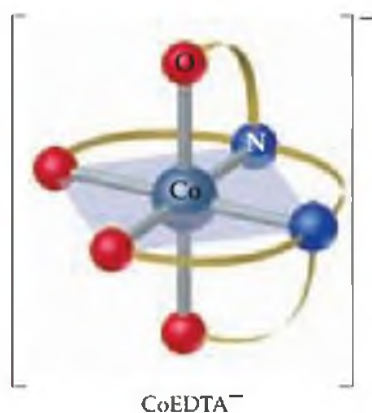
La etilendiamina, la cual se abrevia como *en*, tiene dos átomos de nitrógeno (aparecen con color) que tienen pares de electrones no compartidos. Estos átomos donadores están lo suficientemente separados para que el ligando pueda envolver al ion metálico con los dos átomos de nitrógeno y enlazar simultáneamente al metal en posiciones adyacentes. El ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, el cual contiene tres ligandos etilendiamina en la esfera de coordinación octaédrica del cobalto(III), aparece en la figura 24.5. Observe que la etilendiamina está escrita en notación abreviada como dos átomos de nitrógeno conectados por un arco. La etilendiamina es un **ligando bidentado** (ligando de “dos dientes”) ya que puede ocupar dos sitios de coordinación. La tabla 24.2 muestra varios ligandos comunes.



▲ **Figura 24.5** El ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Observe cómo cada ligando bidentado etilendiamina puede ocupar dos posiciones en la esfera de coordinación.

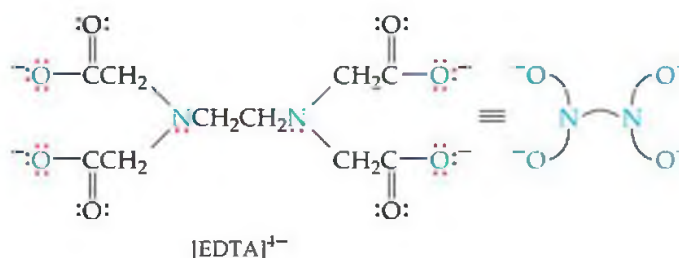
TABLA 24.2 ■ Algunos ligandos comunes

Tipo de ligando	Ejemplos
Monodentado	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ Agua
	$:\text{NH}_3$ Amoníaco
	$:\ddot{\text{F}}:^-$ Ion fluoruro
	$:\ddot{\text{Cl}}:^-$ Ion cloruro
	$[\text{C}\equiv\text{N}]^-$ Ion cianuro
	$[\text{S}=\text{C}=\text{N}]^-$ Ion tiocianato
	$[\ddot{\text{O}}-\text{H}]^-$ Ion hidróxido
	$[\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^-$ Ion nitrato
Bidentado	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ Etilendiamina (en)
	Bipiridina (bipi)
	Orto-fenantrolina (o-fen)
	$[\ddot{\text{O}}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\ddot{\text{O}}]^{2-}$ Ion oxalato
	$[\ddot{\text{O}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\ddot{\text{O}}]^{2-}$ Ion carbonato
Polidentado	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ Dietilentriamina
	$[\ddot{\text{O}}-\text{P}(\text{O})_2-\ddot{\text{O}}-\text{P}(\text{O})_2-\ddot{\text{O}}-\text{P}(\text{O})_2-\ddot{\text{O}}]^{5-}$ Ion trifosfato
	$[\ddot{\text{O}}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\ddot{\text{O}}))-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\ddot{\text{O}}]^{4-}$ Ion etilendiamintetraacetato (EDTA^{4-})



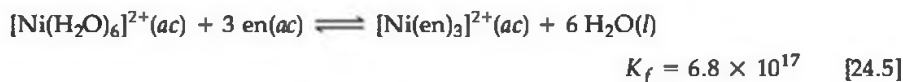
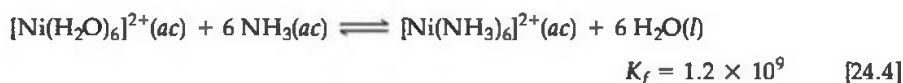
▲ **Figura 24.6 El ion $[\text{CoEDTA}]^-$.** Observe cómo el ion etilendiamintetraacetato, un ligando polidentado, puede envolver un ion metálico, ocupando seis posiciones en la esfera de coordinación.

El ion etilendiamintetraacetato, abreviado como $[\text{EDTA}]^{4-}$, es un ligando polidentado importante que tiene seis átomos donadores:



Éste puede envolver un ion metálico utilizando estos seis átomos donadores, como muestra la figura 24.6 ◀, aunque algunas veces se enlaza a un metal utilizando sólo cinco de sus seis átomos donadores.

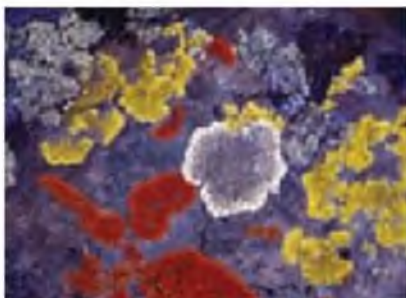
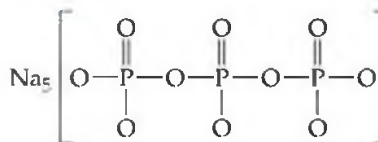
En general, los ligandos quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados relacionados. Las constantes de formación de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, que aparecen en las ecuaciones 24.4 y 24.5, ilustran esta observación:



Aunque el átomo donador es nitrógeno en ambos casos, el $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ tiene una constante de formación que es más de 10^8 veces mayor que la de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Al hecho de que las constantes de formación de los ligandos polidentados sean en general mayores que las de los ligandos monodentados correspondientes, se le conoce como **efecto quelato**. En el recuadro “Un panorama detallado: La entropía y el efecto quelato” de esta sección estudiaremos con más detalle el origen de este efecto.

Los agentes quelantes con frecuencia se utilizan para prevenir una o más de las reacciones convencionales de un ion metálico, sin eliminarlo en realidad de la disolución. Por ejemplo, cuando un ion metálico interfiere con un análisis químico con frecuencia se hace que éste forme un complejo y se elimine así su interferencia. En cierto sentido el agente quelante oculta al ion metálico. Por esta razón los científicos algunas veces se refieren a estos ligandos como agentes secuestrantes (la palabra *secuestrar* significa eliminar, apartar o separar).

Los fosfatos como el tripolifosfato de sodio que mostramos a continuación, se utilizan para formar complejos o secuestrar iones metálicos como el Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua dura, para que estos iones no puedan interferir con la acción del jabón o los detergentes: ∞ (Sección 18.6)



▲ **Figura 24.7 Líquenes que crecen sobre la superficie de una roca.** Los líquenes obtienen los nutrientes que necesitan para crecer de una variedad de fuentes. A través de los agentes quelantes consiguen extraer los elementos metálicos necesarios de las rocas sobre las que crecen.

Los agentes quelantes como el EDTA se utilizan en productos de consumo, incluyendo muchos alimentos preparados como aderezos para ensaladas y postres congelados, para formar complejos con los iones metálicos traza (en cantidades muy pequeñas) que catalizan las reacciones de descomposición. Los agentes quelantes se utilizan en medicina para eliminar iones metálicos como Hg^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} , los cuales son dañinos para la salud. Un método para tratar el envenenamiento por plomo es administrar $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$. El EDTA forma un quelato con el plomo, lo que permite eliminarlo del cuerpo a través de la orina. Los agentes quelatantes también son muy comunes en la naturaleza. Los musgos y líquenes secretan agentes quelantes para capturar iones metálicos de las rocas en las que habitan (Figura 24.7 ◀).

PIÉNSELO UN POCO

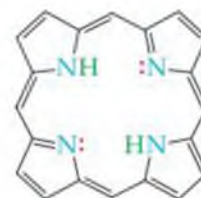
El cobalto(III) tiene un número de coordinación de 6 en todos sus complejos. ¿El ion carbonato actúa como un ligando monodentado o como uno bidentado en el ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$?

Metales y quelatos en los sistemas vivos

Diez de los 29 elementos conocidos como necesarios para la vida humana son metales de transición. ∞ (Sección 2.7, “La química y la vida: elementos necesarios para los organismos vivos”) Estos diez elementos (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Cd), deben su importancia en los sistemas vivos principalmente a su capacidad para formar complejos con una variedad de grupos donadores presentes en los sistemas biológicos. Los iones metálicos son partes integrales de muchas enzimas, las cuales funcionan como catalizadores en el cuerpo. ∞ (Sección 14.7)

Aunque nuestro cuerpo requiere sólo pequeñas cantidades de metales, las deficiencias pueden ocasionar enfermedades graves. Por ejemplo, una deficiencia de manganeso puede provocar desórdenes convulsivos. Algunos pacientes epilépticos se han beneficiado de la adición de manganeso en sus dietas.

Entre los agentes quelatantes más importantes de la naturaleza se encuentran aquellos derivados de la molécula *porfina*, la cual aparece en la figura 24.8. Esta molécula puede coordinarse con un metal utilizando los cuatro átomos de nitrógeno como donadores. Una vez que se coordina con un metal, se desplazan los dos átomos de H que aparecen enlazados al nitrógeno. Los complejos derivados de la porfina se conocen como *porfirinas*. Diferentes porfirinas contienen distintos iones metálicos, y tienen distintos grupos sustituyentes unidos a los átomos de carbono en la periferia del ligando. Dos de las porfirinas más importantes o compuestos similares a la porfina son el *hemo*, el cual contiene Fe(II), y la *dorofila*, la cual contiene Mg(II).

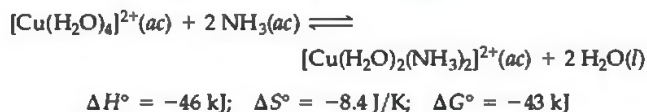


▲ **Figura 24.8** Molécula de porfina. Esta molécula forma un ligando tetradentado con la pérdida de los dos protones enlazados a los átomos de nitrógeno. La porfina es el componente básico de las porfirinas, complejos que desempeñan una variedad de funciones importantes en la naturaleza.

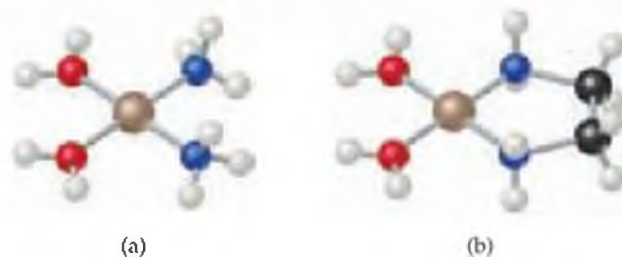
Un panorama detallado

LA ENTROPÍA Y EL EFECTO QUELATO

Cuando estudiamos la termodinámica en el capítulo 19, aprendimos que la espontaneidad de los procesos químicos se ve favorecida por un cambio positivo en la entropía del sistema y por un cambio negativo en su entalpía. ∞ (Sección 19.5) Podemos explicar la estabilidad especial asociada con la formación de quelatos, conocida como *efecto quelato*, si observamos los cambios de entropía que ocurren cuando los ligandos polidentados se enlazan a un ion metálico. Para comprender mejor este efecto, veamos algunas reacciones en las que dos ligandos H_2O del complejo de Cu(II) cuadrado plano, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ son reemplazados por otros ligandos. Primero consideremos el reemplazo de los ligandos H_2O por los ligandos NH_3 a 27 °C para formar $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, cuya estructura aparece en la figura 24.9(a):



Los datos termodinámicos nos proporcionan información sobre las capacidades relativas del H_2O y el NH_3 para funcionar como ligandos en estos sistemas. En general el NH_3 se enlaza de una manera más estrecha a los iones metálicos que el H_2O , por lo que este tipo de reacciones de sustitución son exotérmicas ($\Delta H < 0$). El enlace más fuerte del ligando NH_3 también ocasiona que el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ sea más rígido, lo cual es la razón probable de que el cambio de entropía de la reacción sea ligeramente nega-



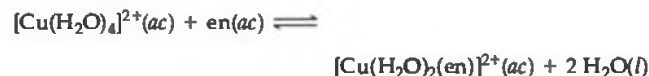
▲ **Figura 24.9** Modelos de esferas y barras de dos complejos de cobre relacionados. Los complejos cuadrados planos (a) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ y (b) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ tienen los mismos átomos donadores, pero (b) tiene un ligando bidentado.

tivo. Si utilizamos la ecuación 19.17, podemos emplear el valor de ΔG° para calcular la constante de equilibrio de la reacción a 27 °C. El valor resultante, $K = 3.1 \times 10^7$, nos indica que el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, favoreciendo la sustitución de H_2O por NH_3 . Para este equilibrio el cambio de entalpía es grande y lo suficientemente negativo para superar el cambio negativo de la entropía.

continúa en la siguiente página

continuación

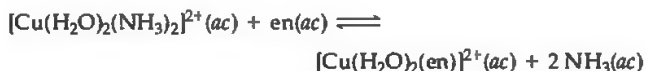
¿Cómo cambia esta situación si en lugar de dos ligandos NH_3 utilizamos un solo ligando bidentado etilendiamina (en) y formamos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ [Figura 24.9(b)]? La reacción de equilibrio y los datos termodinámicos son



$$\Delta H^\circ = -54 \text{ kJ}; \Delta S^\circ = +23 \text{ J/K}; \Delta G^\circ = -61 \text{ kJ}$$

El ligando en se enlaza un poco más intensamente al ion Cu^{2+} que dos ligandos NH_3 , por lo que el cambio de entalpía de la formación de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ es ligeramente más negativo que para el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Sin embargo, existe una gran diferencia en el cambio de entropía. Mientras el cambio de entropía para la formación de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ es negativo, el cambio de entropía para la formación de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ es positivo. Podemos explicar este valor positivo mediante los conceptos que estudiamos en la sección 19.3. Debido a que un solo ligando en ocupa dos sitios de coordinación, dos moléculas de H_2O son liberadas cuando al enlazar un ligando en. Por lo tanto, hay tres moléculas del lado derecho de la ecuación, mientras que sólo hay dos del lado izquierdo, y todas forman parte de la misma disolución acuosa. El número más grande de moléculas del lado derecho origina el cambio positivo de entropía del equilibrio. El valor ligeramente más negativo de ΔH° acoplado con el cambio positivo de entropía da lugar a un valor mucho más negativo de ΔG° y como consecuencia una constante de equilibrio más grande: $K = 4.2 \times 10^{10}$.

Podemos combinar las ecuaciones anteriores para demostrar que la formación de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})]^{2+}$ es termodinámicamente más favorable que la formación de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Si sumamos la segunda reacción con la inversa de la primera reacción, obtenemos



Los datos termodinámicos de esta reacción de equilibrio pueden obtenerse a partir de los indicados previamente:

$$\Delta H^\circ = (-54 \text{ kJ}) - (-46 \text{ kJ}) = -8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = (+23 \text{ J/K}) - (-8.4 \text{ J/K}) = +31 \text{ J/K}$$

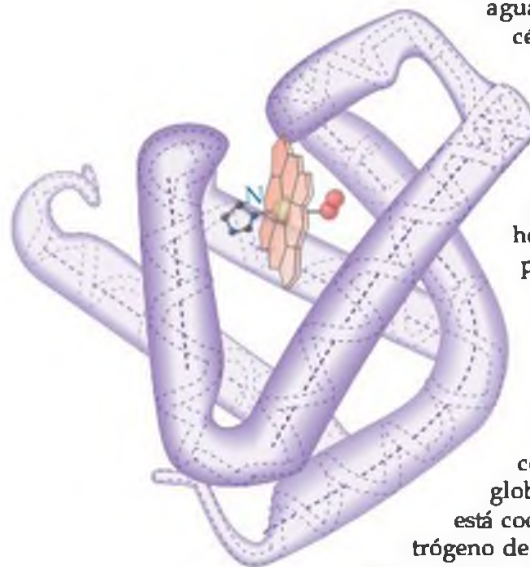
$$\Delta G^\circ = (-61 \text{ kJ}) - (-43 \text{ kJ}) = -18 \text{ kJ}$$

Observe que a 27°C (300 K), la contribución entrópica ($-\Delta S^\circ$) al cambio de energía libre es negativa y mayor en magnitud que la contribución entálpica (ΔH°). El valor resultante de la constante de equilibrio, K , para esta reacción, 1.4×10^3 , muestra que la formación del complejo quelato es favorable.

El efecto quelato es importante en bioquímica y en biología molecular. La estabilización termodinámica adicional proporcionada por los efectos entrópicos ayuda a estabilizar los complejos biológicos metal-quelato, como las porfirinas, y puede permitir cambios en el estado de oxidación del ion metálico y mantener la integridad estructural del complejo.

Ejercicios relacionados: 24.21, 24.22 y 24.79.

► **Figura 24.10 Mioglobina.** La mioglobina es una proteína que almacena el oxígeno en las células. La molécula tiene un peso molecular de aproximadamente 18,000 uma y contiene una unidad hemo, la cual aparece en color anaranjado. La unidad hemo está enlazada a la proteína a través de un ligando que contiene nitrógeno, como muestra el lado izquierdo del hemo. En la forma oxigenada, una molécula de O_2 se coordina con el grupo hemo, como muestra el lado derecho del hemo. El cilindro púrpura continuo representa la estructura tridimensional de la cadena proteínica. Las líneas punteadas indican las secciones helicoidales. La proteína se pliega para formar una especie de bolsa para el grupo hemo.



La figura 24.10 ▼ muestra una estructura esquemática de la mioglobina, una proteína que contiene un grupo hemo. La mioglobina es una *proteína globular*, una que se pliega hasta adoptar una forma compacta, casi esférica. Las proteínas globulares en general son solubles en agua y tienen movilidad dentro de las células. La mioglobina se encuentra en las células del músculo esquelético, en particular en las focas, ballenas y delfines. Ésta almacena el oxígeno en las células hasta que se necesita para las actividades metabólicas. La hemoglobina, la proteína que transporta oxígeno en la sangre humana, está formada por cuatro subunidades que contienen hemo, cada una de las cuales es muy parecida a la mioglobina.

La figura 24.11 ► ilustra esquemáticamente el ambiente de coordinación del hierro en la mioglobina y en la hemoglobina. El hierro está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno de la porfina y a un átomo de nitrógeno de la cadena proteínica. La sexta posición alrededor del hierro está ocupada por O_2 (en la oximioglobina, la forma roja brillante) o por agua (en la desoxihemoglobina).

na, la forma roja púrpura). La forma oxi aparece en la figura 24.11. Algunas sustancias, como el CO, son tóxicas debido a que se unen al hierro con más fuerza que el O_2 . ∞ (Sección 18.4)

Las **clorofilas**, las cuales son porfirinas que contienen $Mg(II)$, son los componentes fundamentales de la conversión de energía solar en formas que pueden utilizar los organismos vivos. Este proceso, llamado **fotosíntesis**, ocurre en las hojas de las plantas verdes. En la fotosíntesis, el dióxido de carbono y el agua se convierten en carbohidratos y se libera oxígeno:

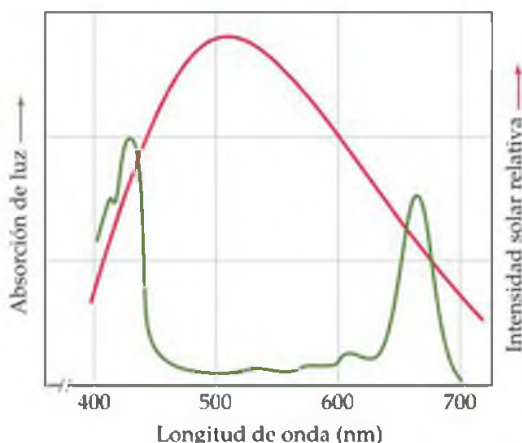


La formación de un mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, requiere la absorción de 48 moles de fotones de la luz solar o de otras fuentes de luz. Los pigmentos de las hojas de las plantas que contienen clorofila absorben los fotones. La figura 24.12 $\blacktriangleright$ muestra la estructura de la clorofila más abundante, llamada clorofila *a*.

La clorofila contiene un ion Mg^{2+} unido a cuatro átomos de nitrógeno acomodados alrededor del metal en un arreglo plano. La serie de enlaces dobles alternados, o *conjugados*, del anillo que rodea al ion metálico es parecida a las que encontramos en muchos tintes orgánicos. Este sistema de enlaces dobles conjugados hace posible que la clorofila absorba fuertemente la luz de la región visible del espectro, la cual corresponde a longitudes de onda que varían de los 400 a 700 nm. La figura 24.13 $\blacktriangledown$ compara el espectro de absorción de la clorofila con la distribución de la energía solar visible en la superficie terrestre. La clorofila es verde debido a que absorbe luz roja (absorción máxima a 655 nm) y luz azul (absorción máxima a 430 nm), y transmite luz verde. La fotosíntesis de las plantas es la máquina de la naturaleza para convertir energía solar. Todos los sistemas vivos de la Tierra dependen de la fotosíntesis para seguir viviendo (Figura 24.14 $\blacktriangledown$).

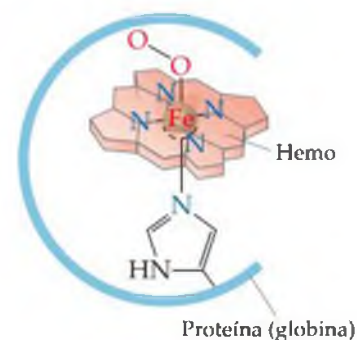
PIÉNSELO UN POCO

¿Qué propiedad del ligando porfina hace posible que la clorofila desempeñe una función en la fotosíntesis de las plantas?



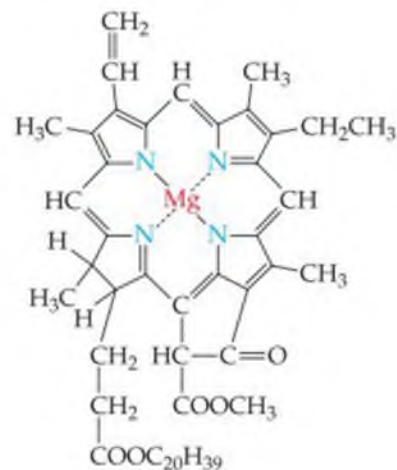
$\blacktriangleleft$ **Figura 24.13 Absorción de luz por la clorofila.** El espectro de absorción de la clorofila (curva verde) se compara con la distribución de la radiación solar en el nivel del suelo (curva roja).

$\blacktriangleright$ **Figura 24.14 Fotosíntesis.** La absorción y conversión de energía solar que ocurre en las hojas proporciona la energía necesaria para realizar todos los procesos vitales de la planta, incluyendo su crecimiento.



$\blacktriangle$ **Figura 24.11 Esfera de coordinación de la oxihemoglobina y la oxihemoglobina.** El hierro se enlaza a cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina, a un átomo de nitrógeno de la proteína que lo rodea y a una molécula de O_2 .

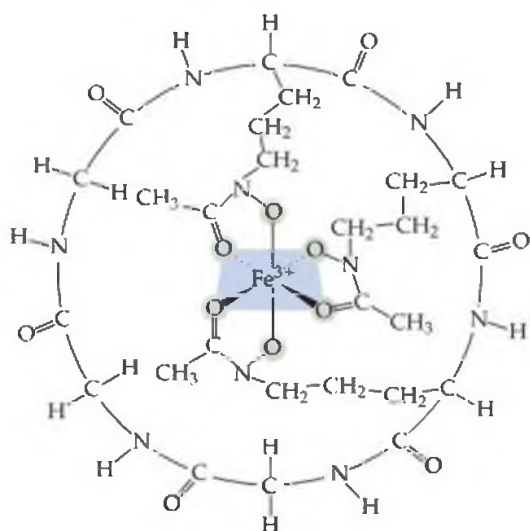
$\blacktriangledown$ **Figura 24.12 Clorofila *a*.** Todas las moléculas de clorofila son semejantes en lo esencial; sólo difieren en detalles de las cadenas laterales.



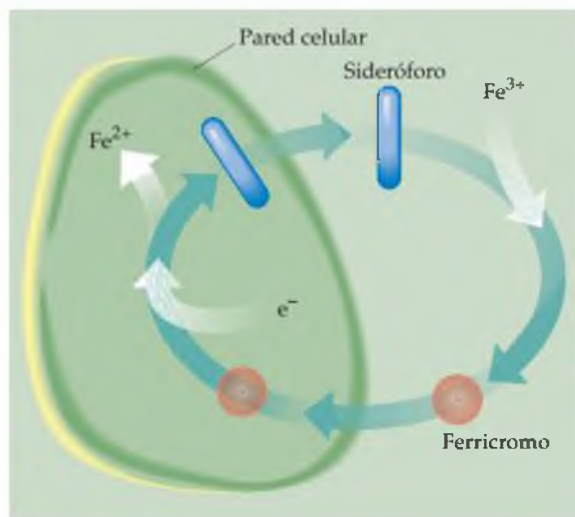
Aunque el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro suficiente y satisfacer sus necesidades. Como consecuencia, la anemia por deficiencia de hierro es un problema común en los seres humanos. La clorosis, una deficiencia de hierro en las plantas que da como resultado el amarillamiento de las hojas, también es común. Los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro debido a que la mayoría de los compuestos de hierro que se encuentran en la naturaleza no son muy solubles en agua. Los microorganismos se han adaptado a este problema mediante la secreción de un compuesto que se enlaza al hierro, llamado *sideróforo*, el cual forma un complejo, extremadamente estable y soluble en agua, con el hierro(III). Uno de estos complejos es el llamado *ferricromo*; su estructura aparece en la figura 24.15. La fuerza con la que un sideróforo se enlaza al hierro es tan grande que puede extraer hierro de material de vidrio Pyrex®, y solubiliza con facilidad el hierro de los óxidos de hierro.

La carga general del ferricromo es cero, lo que hace posible que el complejo pase a través de paredes celulares preferentemente hidrofóbicas. Cuando se agrega una disolución diluida de ferricromo a una suspensión celular, en una hora el hierro se encuentra en su totalidad dentro de las células. Cuando el ferricromo entra a la célula, el hierro se elimina a través de una reacción catalizada con enzimas que reduce al hierro(III) en hierro(II). El hierro con el estado de oxidación más bajo no es coordinado fuertemente por el sideróforo. Entonces, los microorganismos obtienen hierro al excretar un sideróforo en su entorno inmediato y luego introducen el complejo de hierro resultante en la célula. La figura 24.16 ilustra el proceso general.

En el caso de los seres humanos, el hierro de los alimentos se asimila en el intestino. Una proteína llamada *transferrina* se une al hierro y lo transporta a través de la pared intestinal para distribuirlo a otros tejidos del cuerpo. Un adulto normal transporta un total aproximado de 4 g de hierro. En cualquier momento, alrededor de 3 g, o 75%, de este hierro se encuentra en la sangre, principalmente en forma de hemoglobina. La mayoría del hierro restante es transportado por la *transferrina*.



▲ **Figura 24.15 Ferricromo.** En este complejo, seis átomos de oxígeno se coordinan con un ion Fe^{3+} . El complejo es muy estable; tiene una constante de formación de aproximadamente 10^{30} . La carga general del complejo es cero.



▲ **Figura 24.16 Sistema de transporte de hierro de una célula bacteriana.** El ligando que se enlaza al hierro, conocido como sideróforo, se sintetiza dentro de la célula y se excreta en el medio circundante. Éste reacciona con el ion Fe^{3+} para formar ferricromo, el cual después es absorbido por la célula. Dentro de la célula, el ferricromo se reduce y forma Fe^{2+} , el cual no está fuertemente enlazado con el sideróforo. Una vez que ha liberado el hierro para ser utilizado en la célula, el sideróforo puede ser devuelto al medio para usarse de nuevo.

Una bacteria que infecta la sangre requiere una fuente de hierro para crecer y reproducirse. La bacteria excreta un sideróforo en la sangre para competir con la *transferrina* por el hierro que ésta posee. Las constantes de formación para unirse con el hierro son aproximadamente iguales en el caso de la *transferrina* y de los sideróforos. Entre más hierro esté disponible para la bacteria, más rápidamente se reproduce y, por lo tanto, puede ocasionar más daño. Hace muchos años, los centros médicos de Nueva Zelanda administraban con regularidad suplementos de hierro a los bebés poco después del nacimiento. Sin embargo, la incidencia de ciertas infecciones bacterianas era ocho veces mayor en aquellos bebés con tratamiento que en los que no lo recibían. Es probable que la presencia de más hierro en la sangre de lo absolutamente necesario facilitara que las bacterias obtuvieran el hierro necesario para crecer y reproducirse.

En Estados Unidos es una práctica médica común suplementar las fórmulas infantiles con hierro en algún momento durante el primer año de vida. Sin embargo, los suplementos de hierro no son necesarios para los bebés que son alimentados con leche materna, ya que esta leche contiene dos proteínas especializadas, la *lactoferrina* y la *transferrina*, las cuales proporcionan hierro suficiente mientras que impiden su disponibilidad a las bacterias. Incluso en el caso de los bebés alimentados con fórmulas, infantiles suplementadas con hierro durante los primeros meses de vida puede estar contraindicado.

Para que las bacterias continúen multiplicándose en el torrente sanguíneo, deben sintetizar reservas adicionales de sideróforos. Sin embargo, en el caso de las bacterias, la síntesis de sideróforos disminuye cuando la temperatura aumenta por arriba de la temperatura corporal normal de 37°C , y se detiene completamente a los 40°C . Esto sugiere que la fiebre en presencia de un microorganismo invasor es un mecanismo que utiliza el cuerpo para privar a las bacterias del hierro.

Ejercicio relacionado: 24.56.

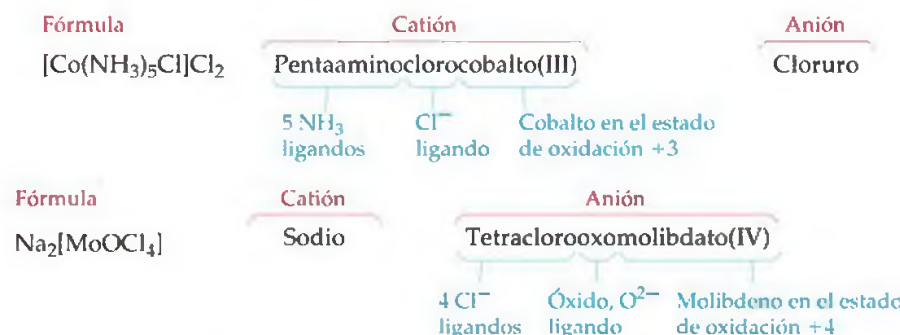
24.3 NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Cuando se descubrieron primero los complejos y se conocía pocos de ellos, se les asignaba el nombre del químico que originalmente los preparaba. Algunos de estos nombres aún persisten; por ejemplo, la sustancia de color rojo oscuro $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ todavía se conoce como sal de Reinecke. Una vez que se comprendieron de manera más completa las estructuras de los complejos, fue posible nombrarlos de forma más sistemática. Consideremos dos ejemplos:

Cuando tenemos la fórmula y queremos deducir el nombre del compuesto, nombramos primero al anión y luego al catión:



Cuando tenemos el nombre y queremos deducir la fórmula del compuesto, escribimos primero el catión y luego el anión:



Estos ejemplos ilustran en términos generales cómo se nombran los compuestos de coordinación y cómo se escriben sus fórmulas. Las reglas que gobiernan la nomenclatura de esta clase de sustancias son las siguientes:

1. Para nombrar las sales, el nombre del anión se da antes del nombre del catión, unidos por la preposición *de*. Entonces, en el caso de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ se nombra primero al anión Cl^- y luego al catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, es decir, cloruro de pentaaminoclorocobalto(III).
2. Dentro de un ion complejo o molécula, los ligandos se nombran antes del metal. Los ligandos se mencionan en orden alfabético, sin tomar en cuenta la carga del ligando. Los prefijos que proporcionan el número de ligandos no se consideran parte del nombre del ligando para determinar el orden alfabético. De este modo, en el caso del ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ primero nombramos los ligandos de amoníaco (amino), luego el cloruro (cloro) y después el metal: ion pentaaminoclorocobalto(III). Sin embargo, al escribir la fórmula, el metal se escribe primero.
3. Los nombres de los ligandos aniónicos finalizan con la letra *o*, mientras que los neutros en general mantienen el nombre de las moléculas. La tabla 24.3 ▼ presenta algunos ligandos comunes y sus nombres. Se asignan nombres especiales al H_2O (acu), NH_3 (amino) y CO (carbonilo). Por ejemplo, al ion $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ se le nombraría como ion diacuodiaminodicianohierro(III).
4. Los prefijos griegos (di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-) se utilizan para indicar el número de cada tipo de ligando, cuando hay más de uno presente. Si el ligando mismo contiene un prefijo de estos (por ejemplo, etilendiamina), o es polidentado, se utilizan prefijos alternos (bis-, tris-, tetraquis-, pentaquis-, hexaquis-) y el nombre del ligando

TABLA 24.3 ■ Algunos ligandos comunes

Ligando	Nombre en complejos	Ligando	Nombre en complejos
Azida, N_3^-	Azido	Oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Bromuro, Br^-	Bromo	Óxido, O^{2-}	Oxo
Cloruro, Cl^-	Cloro	Amoníaco, NH_3	Amino
Cianuro, CN^-	Ciano	Monóxido de carbono, CO	Carbonilo
Fluoruro, F^-	Fluoro	Etilendiamina, en	Etilendiamina
Hidróxido, OH^-	Hidroxio	Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridina
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato	Agua, H_2O	Acuo

se coloca entre paréntesis. Por ejemplo, el nombre de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ es bromuro de tris(etilendiamina)cobalto(III).

- Si el complejo es un anión, su nombre termina en -ato. Por ejemplo, el compuesto $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se nombra como hexacianoferrato(II) de potasio y el ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se nombra como ion tetraclorocobaltato(II).
- El número de oxidación del metal se da en números romanos entre paréntesis después del nombre del metal.
- Para nombrar la esfera de coordinación (todo lo que se encuentra dentro de los corchetes), sea un catión o un anión, se escribe sin dejar espacio entre los ligandos y el metal.

Las siguientes sustancias y sus nombres demuestran la aplicación de estas reglas:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	Bromuro de hexaaminoníquel(II)
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})]\text{Cl}_2$	Cloruro de acuocianobis(etilendiamina)cobalto(III)
$\text{Na}_2[\text{MoOCl}_4]$	Tetraclorooxomolibdato(IV) de sodio

■ EJERCICIO RESUELTO 24.4 | Cómo nombrar compuestos de coordinación

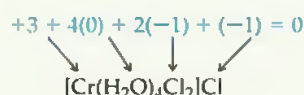
Escriba el nombre de los siguientes compuestos: (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, (b) $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con las fórmulas químicas de dos compuestos de coordinación y se nos asignó la tarea de escribir sus nombres.

Estrategia: Para escribir el nombre de los complejos debemos determinar los ligandos de los complejos, los nombres de los ligandos y el estado de oxidación del ion metálico, y después conjuntamos la información siguiendo las reglas que vimos antes.

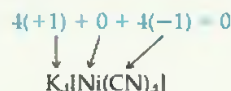
Resolución: (a) Como ligandos hay cuatro moléculas de agua, lo cual se indica como tetraacu, y dos iones cloruro, lo cual se indica como dicloro. El estado de oxidación del Cr es +3.



Entonces, tenemos cromo(III). Por último, el anión es el cloruro. Si conjuntamos estas partes, el nombre del compuesto es

cloruro de tetraacuodichlorocromo(III)

(b) El complejo tiene cuatro iones cianuro, CN^- , como ligandos, lo cual se indica como tetraciano. El estado de oxidación del níquel es cero.



Como el complejo es un anión, el metal se expresa como níquelato(0). Si conjuntamos estas partes y nombramos primero al anión, tenemos

tetracianoníquelato(0) de potasio

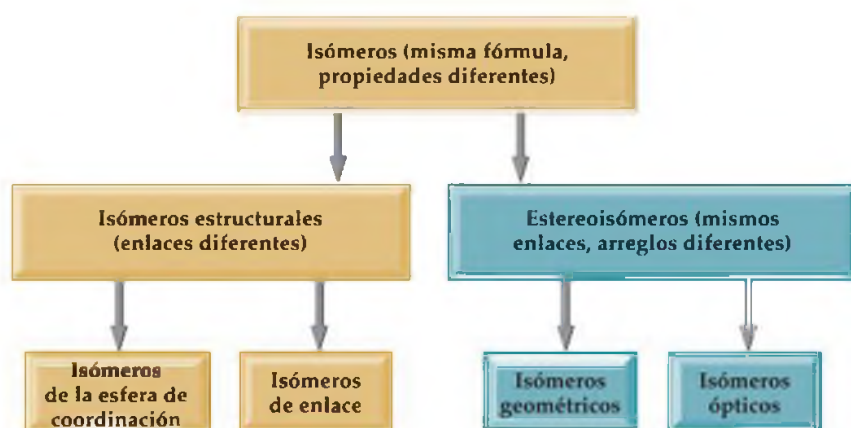
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: (a) $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]\text{NO}_3$, (b) $(\text{NH}_4)_2[\text{CuBr}_4]$. (c) Escriba la fórmula del diacuobis(oxalato)rutenato(III) de sodio.

Respuestas: (a) nitrato de triaminotribromomolibdeno(IV), (b) tetrabromocuprato(II) de amonio, (c) $\text{Na}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

24.4 ISOMERÍA

Cuando dos o más compuestos tienen la misma composición pero un arreglo diferente de átomos, los llamamos isómeros. La isomería, es decir, la existencia de



▲ **Figura 24.17** Formas de Isomería en los compuestos de coordinación.

isómeros, es una característica típica de los compuestos orgánicos e inorgánicos. Aunque los isómeros están compuestos por el mismo conjunto de átomos, en general difieren en una o más propiedades físicas o químicas como color, solubilidad o velocidad de reacción con algún reactivo. En los compuestos de coordinación consideraremos dos tipos principales de isómeros: **isómeros estructurales** (los cuales tienen diferentes enlaces) y los **estereoisómeros** (los cuales tienen los mismos enlaces pero distintas formas en las que los ligandos ocupan el espacio que rodea al metal central). Cada una de estas clases también tiene subclases, como muestra la figura 24.17 ▲.

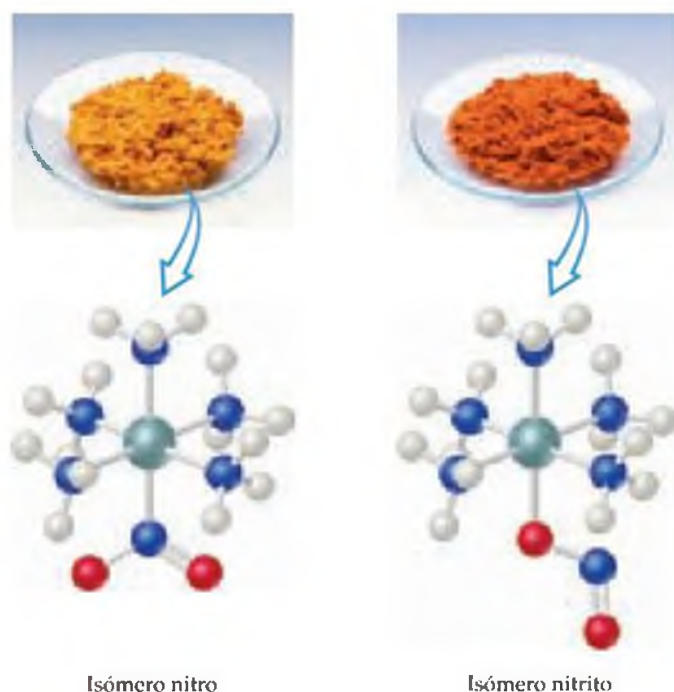
Isomería estructural

En la química de coordinación se conocen muchos tipos distintos de isomería estructural. La figura 24.17 proporciona dos ejemplos: isomería de enlace e isomería de la esfera de coordinación. La **isomería de enlace** es un tipo relativamente raro pero interesante que se presenta cuando un ligando en particular es capaz de coordinarse a un metal en dos formas distintas. Por ejemplo, el ion nitrito, NO_2^- , puede coordinarse por medio de un átomo de nitrógeno o de un átomo de oxígeno, como muestra la figura 24.18 ► Cuando se coordina por medio del átomo de nitrógeno, al ligando NO_2^- se le llama *nitro*; cuando se coordina a través del átomo de oxígeno, se le llama *nitrito* y en general se escribe como ONO^- . Los isómeros que aparecen en la figura 24.18 tienen propiedades diferentes. Por ejemplo, el isómero enlazado por medio del N es amarillo, mientras que el isómero enlazado por medio del O es rojo. Otro ligando capaz de coordinarse por medio de dos átomos donadores es el tiocianato, SCN^- , cuyos átomos donadores potenciales son el N y el S.

Los **isómeros de la esfera de coordinación** difieren en que los ligandos están enlazados directamente al metal, en contraposición con los que están fuera de la esfera de coordinación en la red sólida. Por ejemplo, hay tres compuestos cuya fórmula química es $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$: el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (un compuesto violeta), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (un compuesto verde) y el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (también un compuesto verde). En los dos compuestos verdes el agua fue desplazada de la esfera de coordinación por iones cloruro y ocupa un sitio en la red cristalina.

Estereoisomería

La estereoisomería es la forma más importante de isomería. Los **estereoisómeros** tienen los mismos enlaces químicos pero distintos arreglos espaciales. Por ejemplo, en el complejo cuadrado plano $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, los ligandos cloro pueden estar adyacentes u opuestos entre sí,



▲ **Figura 24.18** Isomería de enlace. Isómero amarillo unido por medio del N (izquierda) e isómero rojo unido por medio del O (derecha), correspondientes al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$.



▲ **Figura 24.19 Isomería geométrica.** Isómeros geométricos (a) cis y (b) trans del complejo cuadrado plano $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

como ilustra la figura 24.19. Esta forma particular de isomería, en la que el arreglo de los átomos constituyentes es distinta aunque los enlaces son los mismos, se conoce como **isomería geométrica**. Al isómero de la figura 24.19(a), con ligandos similares en posiciones adyacentes, se le conoce como **isómero cis**. Al isómero de la figura 24.19(b), con ligandos similares en posiciones opuestas uno al otro, se le conoce como **isómero trans**. Los isómeros geométricos en general tienen propiedades distintas, como colores, solubilidades, puntos de fusión y puntos de ebullición. También pueden tener reactividades químicas muy diferentes. Por ejemplo, el $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, también llamado **cisplatino**, es efectivo en el tratamiento de cáncer testicular y de los ovarios, así como de otros tipos de cáncer, mientras que el isómero *trans* no es efectivo.

La isomería geométrica también es posible en complejos octaédricos cuando hay dos o más ligandos distintos presentes. En la figura 24.1 mostramos los isómeros cis y trans del ion tetraaminodiclorocobalto(III). Como vimos en la sección 24.1 y en la tabla 24.1, estos dos isómeros tienen colores distintos. Sus sales también poseen solubilidades en agua diferentes.

Como todas los vértices de un tetraedro son adyacentes entre sí, en los complejos tetraédricos no se observa isomería cis-trans.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.5 Cómo determinar el número de isómeros geométricos

La estructura de Lewis de la molécula CO indica que la molécula tiene un par solitario de electrones en el átomo de C y uno en el átomo de O ($:\text{C}\equiv\text{O}:$). Cuando el CO se enlaza con un átomo de un metal de transición, casi siempre lo hace por medio del par solitario del átomo de C. ¿Cuántos isómeros geométricos existen en el caso del tetracarbonilodiclorohierro(II)?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el nombre de un complejo que contiene sólo ligandos monodentados y debemos determinar el número de isómeros que puede formar el complejo.

Estrategia: Podemos contar el número de ligandos y por consiguiente determinar el número de coordinación del Fe en el complejo, y luego utilizar este número de coordinación para predecir la geometría del complejo. Después podemos hacer una serie de representaciones con los ligandos en distintas posiciones para determinar el número de isómeros, o podemos deducir el número de isómeros por analogía con casos que hemos analizado.

Resolución: El nombre indica que el complejo tiene cuatro ligandos carbonilo (CO) y dos ligandos cloro (Cl^-), por lo que su fórmula es $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Por lo tanto, el complejo tiene un número de coordinación de 6, y podemos asumir que tiene una geometría octaédrica. Como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ (Figura 24.1), nuestro complejo tiene cuatro ligandos de un tipo y dos de otro. Como consecuencia, tiene dos isómeros: uno con los ligandos Cl^- en posiciones opuestas al metal (*trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$) y uno con los ligandos Cl^- en posiciones adyacentes (*cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$).

En principio, el ligando CO podría presentar isomería de enlace si se enlazara a un átomo metálico mediante el par solitario del átomo de O. Cuando se enlaza de esta forma, al ligando CO se le llama ligando *isocarbonilo*. Los complejos metálicos de isocarbonilo son extremadamente raros y en general no tenemos que considerar la posibilidad de que el CO se enlaze de esta forma.

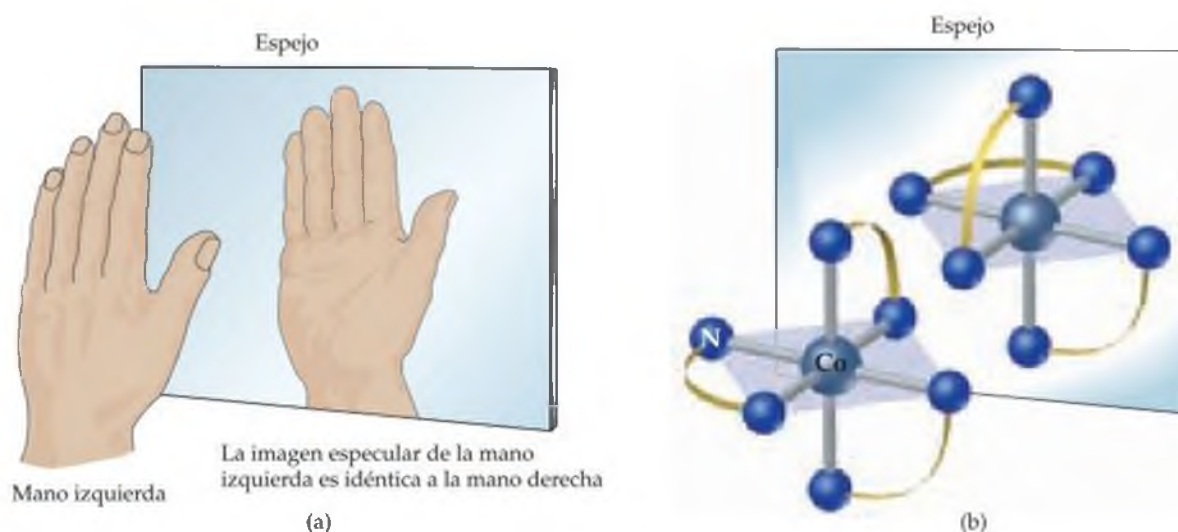
Comentario: Es fácil sobrestimar el número de isómeros geométricos. Algunas veces las orientaciones distintas de un solo isómero se visualizan de manera incorrecta como si fueran isómeros diferentes. Si dos estructuras pueden rotar de tal manera que sean equivalentes, no son isómeros uno de otro. El problema de identificar isómeros radica en la dificultad que con frecuencia tenemos para visualizar moléculas tridimensionales a partir de sus representaciones bidimensionales. Algunas veces es más sencillo determinar el número de isómeros si utilizamos modelos tridimensionales.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos isómeros existen del complejo cuadrado plano $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$?

Respuesta: Dos.

Un segundo tipo de estereoisomería es la **isomería óptica**. Los isómeros ópticos, llamados **enantiómeros**, son imágenes especulares que no pueden superponerse una sobre otra. Tienen la misma apariencia entre sí, como nuestra mano izquierda



▲ **Figura 24.20 Isomería óptica.** Así como nuestras manos son imágenes especulares que no pueden superponerse entre sí (a), también lo son los isómeros ópticos, como los dos isómeros del $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (b).

con nuestra mano derecha. Si observa su mano izquierda en un espejo, la imagen es idéntica a su mano derecha [Figura 24.20(a) ▲]. Sin embargo, por más que lo intente, no puede superponer sus manos una sobre la otra. Un ejemplo de un complejo que presenta este tipo de isomería es el ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. La figura 24.20(b) muestra los dos enantiómeros del $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ y la relación de imagen especular de uno con otro. Así como no hay manera de que podamos torcer o voltear nuestra mano derecha para que se vea idéntica a nuestra mano izquierda, de igual forma no hay manera de rotar uno de estos enantiómeros para hacerlo idéntico con el otro. Se dice que las moléculas o iones que no pueden superponerse en sus imágenes especulares son **quirales**. Las enzimas se encuentran entre las moléculas quirales más importantes y, como vimos en la sección 24.2, muchas enzimas contienen iones metálicos complejos. Sin embargo, una molécula no necesita tener un átomo metálico para ser quiral; sin embargo, en la sección 25.5 verá que muchas moléculas orgánicas, incluyendo algunas que son importantes en bioquímica, son quirales.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.6 Cómo predecir si un complejo tiene isómeros ópticos

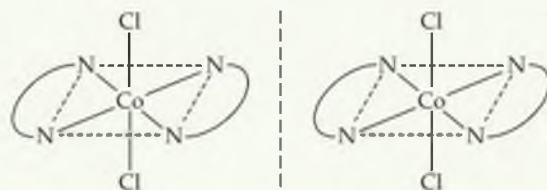
¿Los complejos *cis* o *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ tienen isómeros ópticos?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la fórmula química de dos isómeros estructurales y se nos pide determinar si alguno de ellos tiene isómeros ópticos. El ligando en es un ligando bidentado, por lo que los complejos tienen un número de coordinación igual a 6 y son octaédricos.

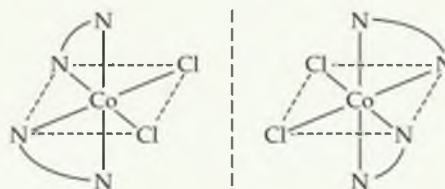
Estrategia: Debemos representar las estructuras de los isómeros *cis* y *trans* y sus imágenes especulares. Podemos dibujar el ligando en como dos átomos de N conectados por una línea, como se hizo en la figura 24.20. Si la imagen especular no puede superponerse con la estructura original, el complejo y su imagen especular son isómeros ópticos.

Resolución: El isómero *trans* del $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ y su imagen especular es



en donde la línea vertical punteada representa un espejo. Observe que la imagen especular del isómero *trans* es idéntica a la original. Como consecuencia, el *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ no presenta isomería óptica.

Sin embargo, la imagen especular del isómero *cis* del $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ no puede superponerse con la original:



Entonces, las dos estructuras *cis* son isómeros ópticos (enantiómeros): el *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ es un complejo quiral.

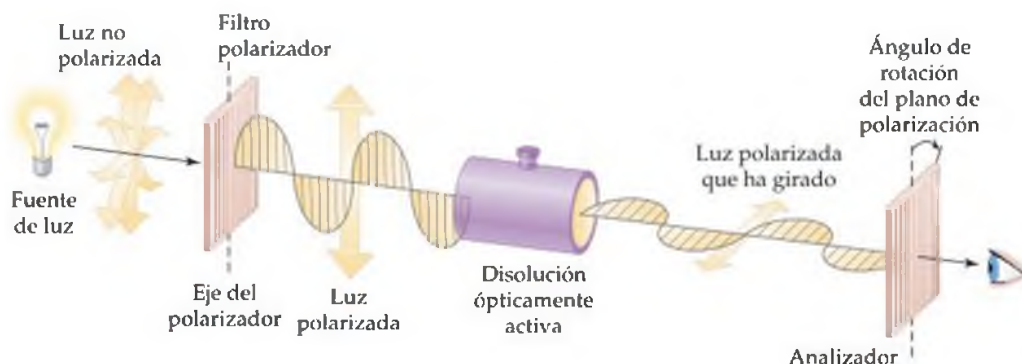
■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿El ion complejo cuadrado plano $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{N}_3)\text{ClBr}]^-$ tiene isómeros ópticos?

Respuesta: No.

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de los isómeros ópticos son idénticas. Las propiedades de dos isómeros ópticos sólo difieren si están en un ambiente quiral, es decir, uno en el que haya un sentido de lo izquierdo y lo derecho. Por ejemplo, en presencia de una enzima quiral, la reacción de un isómero óptico podría catalizarse, mientras que el otro isómero no reaccionaría. En consecuencia, un isómero óptico podría producir un efecto fisiológico específico dentro del cuerpo, mientras que su imagen especular produce un efecto distinto o ninguno en lo absoluto. Las reacciones quirales también son extremadamente importantes en la síntesis de medicamentos y de otros productos químicos de importancia industrial.

Los isómeros ópticos en general se distinguen unos de otros por medio de sus interacciones con la luz polarizada en un plano. Si la luz se polariza, digamos pasándola a través de una lámina de película polarizante, las ondas de luz oscilan en un solo plano, como muestra la figura 24.21 ▼. Si pasamos la luz polarizada a través de una disolución que contiene un isómero óptico, el plano de polarización rota hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj) o hacia la izquierda (en el sentido contrario de las manecillas del reloj). El isómero que rota el plano de polarización hacia la derecha es **dextrorrotatorio**; se le conoce como el isómero dextro, o *d* (del latín *dexter*, “derecha”). Su imagen especular rota el plano de polarización hacia la izquierda; es **levorrotatorio** y se le conoce como el isómero levo, o *l* (del latín *laevus*, “izquierda”). Se encontró de manera experimental que el isómero del $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ que aparece del lado izquierdo de la figura 24.20(b) es el isómero *l* de este ion. Su imagen especular es el isómero *d*. Debido a su efecto sobre la luz polarizada en un plano, se dice que las moléculas quirales son **ópticamente activas**.



▲ **Figura 24.21 Actividad óptica.** Efecto de una disolución ópticamente activa sobre el plano de polarización de la luz polarizada en un plano. La luz no polarizada pasa a través de un polarizador. La luz polarizada resultante después pasa por una disolución que contiene un isómero óptico dextrorrotatorio. Como resultado, el plano de polarización de la luz rota hacia la derecha con respecto a un observador que mira hacia la fuente de luz.

PIÉNSELO UN POCO

¿En qué se parecen y en qué son diferentes los isómeros *d* y *l* de un compuesto?

Cuando una sustancia con isómeros ópticos se prepara en el laboratorio, el ambiente químico durante la síntesis en general no es quiral. Como consecuencia se obtienen cantidades iguales de los dos isómeros; se dice que la mezcla es **racémica**. Una mezcla racémica no rotará la luz polarizada debido a que los efectos rotatorios de los dos isómeros se cancelan entre sí.

24.5 COLOR Y MAGNETISMO

Los estudios sobre los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición han desempeñado una función importante en el desarrollo de modelos modernos de enlace metal-ligando. En la sección 23.7 explicamos los distintos tipos de comportamiento magnético y en la sección 6.3 explicamos la interacción de la energía radiante con la materia. Analicemos brevemente la importancia de estas dos propiedades de los complejos de metales de transición antes de que intentemos desarrollar un modelo para los enlaces metal-ligandos.

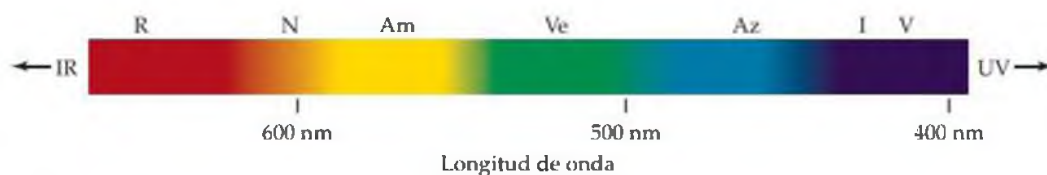
Color

En la figura 23.21 vimos la gran variedad de colores que exhiben las sales de los iones de metales de transición y sus disoluciones acuosas. ∞ (Sección 23.7) En estos ejemplos las moléculas de agua ocupan la esfera de coordinación que rodea al metal. En general, el color de un complejo depende del elemento en particular, su estado de oxidación y de los ligandos unidos al metal. La figura 24.22 ▼ muestra cómo el color azul pálido característico del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ cambia a un color azul intenso cuando los ligandos NH_3 reemplazan a los ligandos H_2O para formar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Para que un compuesto tenga color, es necesario que absorba luz visible. La luz visible consiste de radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas en el intervalo de aproximadamente 400 a 700 nm. ∞ (Sección 6.1) La luz blanca contiene todas las longitudes de onda de esta región visible y puede dispersarse en un espectro de colores, cada uno de los cuales tiene un intervalo característico de



▲ **Figura 24.22 Efecto de los ligandos sobre el color.** Una disolución acuosa de CuSO_4 es de color azul pálido debido al $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (izquierda). Cuando se agrega $\text{NH}_3(\text{ac})$ (en medio y derecha), se forma el ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de color azul intenso.



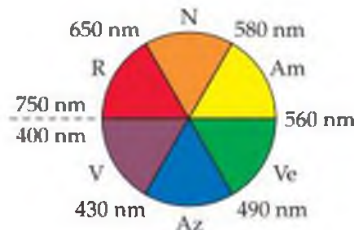
▲ **Figura 24.23** Espectro visible. Relación entre color y longitud de onda de la luz visible (vea también la figura 6.4).

longitudes de onda, como muestra la figura 24.23 ▲. La energía de ésta o cualquier otra radiación electromagnética es inversamente proporcional a su longitud de onda: ∞ (Sección 6.2)

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad [24.7]$$

Un compuesto absorberá radiación visible cuando ésta posea la energía necesaria para mover un electrón desde su estado de energía más bajo (basal) hacia algún estado excitado. ∞ (Sección 6.3) Entonces, *las energías específicas de radiación que una sustancia absorbe determinan los colores que ésta presenta*.

Cuando una muestra absorbe luz visible, el color que percibimos es la suma de los colores restantes que son reflejados o transmitidos por un objeto y que inciden en nuestros ojos. Un objeto opaco refleja la luz, mientras que uno transparente la transmite. Si un objeto absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, ninguna llega a nuestros ojos desde ese objeto y, como consecuencia, se ve negro. Si no absorbe luz visible, es blanco o incoloro. Si absorbe todas menos la luz naranja, el material se ve naranja. Sin embargo, también percibimos un color naranja cuando la luz visible de todos los colores, excepto el azul, incide en nuestros ojos. El naranja y el azul son **colores complementarios**, la supresión del azul de la luz blanca hace que la luz se vea naranja y viceversa. Entonces, un objeto tiene un color específico por una de dos razones: (1) éste refleja o transmite luz de ese color; (2) absorbe luz del color complementario. Podemos determinar los colores complementarios utilizando la rueda de color o cromática de pintor, como la que aparece en la figura 24.24 ◀. La rueda muestra los colores del espectro visible, desde el rojo hasta el violeta. Los colores complementarios, como el naranja y el azul, aparecen en la rueda como cuñas opuestas entre sí.



▲ **Figura 24.24** Rueda cromática de pintor. Los colores con intervalos aproximados de longitudes de onda aparecen como cuñas. Los colores que son complementarios uno con otro se encuentran en posiciones opuestas.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.7 Relación de color absorbido a color observado

El ion complejo *trans*-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺ absorbe luz principalmente de la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm). ¿Cuál es el color del complejo?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos que relacionar el color absorbido por un complejo (rojo) al color observado en el complejo.

Estrategia: El color observado en una sustancia es complementario al color que ésta absorbe. Podemos utilizar la rueda de color de la figura 24.24 para determinar el color complementario.

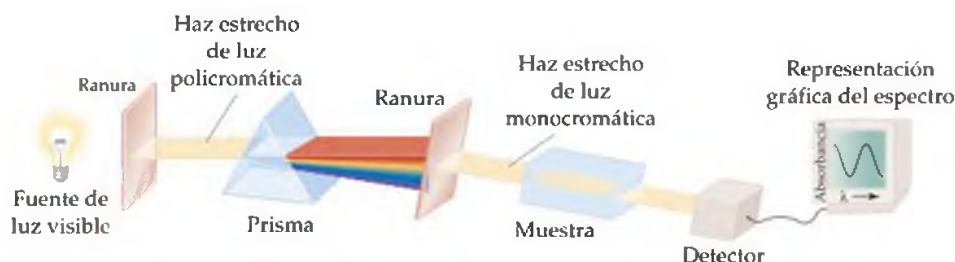
Resolución: A partir de la figura 24.24 vemos que el verde es complementario al rojo, por lo que el complejo se ve de color verde.

Comentario: Como vimos en la sección 24.1, en el texto donde explicamos la tabla 24.1, este complejo verde fue uno de los que ayudaron a Werner a establecer su teoría de coordinación. El otro isómero geométrico de este complejo, el *cis*-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺, absorbe luz amarilla y por lo tanto se ve de color violeta.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ion [Cr(H₂O)₆]³⁺ tiene una banda de absorción de aproximadamente 630 nm. ¿Cuál de los siguientes colores, azul cielo, amarillo, verde o rojo intenso, es más probable que describa este ion?

Respuesta: Azul cielo.



▲ **Figura 24.25** Determinación experimental de un espectro de absorción. El prisma se rota de tal forma que pasen diferentes longitudes de onda de luz a través de la muestra. El detector mide la cantidad de luz que le llega, y esta información puede presentarse como la absorción a cada longitud de onda. La absorbancia es una medida de la cantidad de luz absorbida.

A la cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda se le conoce como **espectro de absorción**. El espectro de absorción visible de una muestra transparente puede determinarse como se muestra en la figura 24.25 ▲. El espectro del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el cual explicamos en la sección 24.6, aparece en la figura 24.26 ►. La absorción máxima del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se da aproximadamente a los 500 nm, pero la banda es ancha. Debido a que la muestra absorbe con más intensidad en las regiones verde y amarilla del espectro visible, se ve de color rojo violeta.

Magnetismo

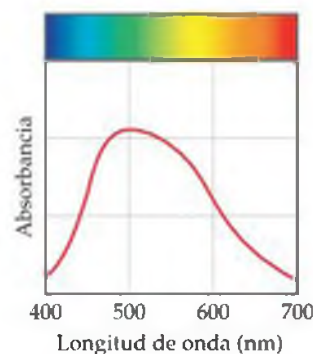
Muchos complejos de metales de transición presentan paramagnetismo simple, como se describió en las secciones 9.8 y 23.7. En tales compuestos los iones metálicos individuales poseen cierto número de electrones no apareados. Es posible determinar el número de electrones no apareados por ion metálico a partir de su grado de paramagnetismo. Los experimentos revelan algunas comparaciones interesantes. Por ejemplo, los compuestos del ion complejo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ no tienen electrones no apareados, pero los compuestos del ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ tienen cuatro electrones no apareados por ion metálico. Ambos complejos contienen Co(III) con una configuración electrónica $3d^6$. ∞ (Sección 7.4) Es evidente que hay una diferencia importante en la forma en que los electrones se distribuyen en los orbitales del metal en estos dos casos. Cualquier teoría de enlace correcta debe explicar esta diferencia, y en la sección 24.6 presentaremos dicha teoría.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la configuración electrónica para el (a) átomo de Co y (b) el ion Co^{3+} ?, ¿cuántos electrones no apareados posee cada uno de ellos? (Vea la sección 7.4 para repasar la configuración electrónica de los iones).



(a)



(b)

▲ **Figura 24.26** Color del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. (a) Una disolución que contiene el ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. (b) Espectro de absorción visible del ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

24.6 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

Los científicos han reconocido desde hace mucho tiempo que la mayoría de las propiedades magnéticas y colores de los complejos de metales de transición están relacionados con la presencia de electrones d en los orbitales de los metales. En esta sección consideraremos un modelo de enlace de los complejos de metales de transición, llamado **teoría del campo cristalino**, que explica muchas de las propiedades que se observan en estas sustancias.*

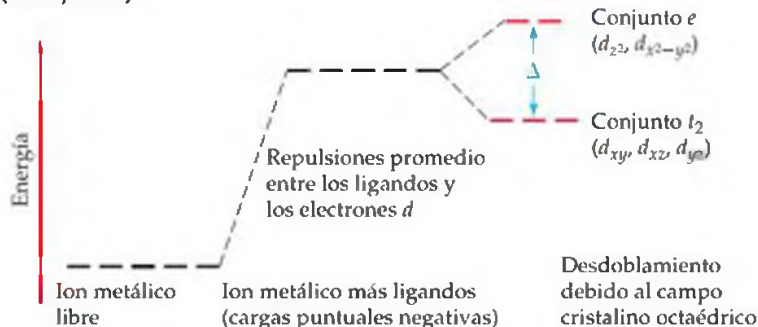
La capacidad de un ion metálico de atraer ligandos como el agua alrededor de él es una interacción ácido-base de Lewis. ∞ (Sección 16.11) La base, es decir el ligando, dona un par de electrones a un orbital vacío adecuado del metal, como

*El nombre campo cristalino surgió debido a que la teoría se desarrolló en un principio para explicar las propiedades de materiales sólidos cristalinos, como el rubí. El mismo modelo teórico aplica a complejos en disolución.



▲ **Figura 24.27 Formación de un enlace metal-ligando.** El ligando, el cual actúa como una base de Lewis, dona carga al metal a través del orbital híbrido del metal. El enlace que resulta es muy polar, con cierto carácter covalente. Con frecuencia es suficiente para asumir que la interacción metal-ligando tiene un carácter completamente electrostático, como se hace en el modelo del campo cristalino.

▼ **Figura 24.28 Energías de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico.** Del lado izquierdo se muestran las energías de los orbitales d de un ion libre. Cuando se aproximan cargas negativas al ion, la energía promedio de los orbitales d aumenta (centro). Del lado derecho se muestra el desdoblamiento de los orbitales d debido al campo octaédrico. Debido a que la repulsión que experimentan los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} es mayor que la que experimentan los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , los cinco orbitales d se desdoblan en un conjunto de tres de energía más baja (el conjunto t_2) y en un conjunto de dos de energía más alta (el conjunto e).



muestra la figura 24.27. Sin embargo, gran parte de la interacción de atracción entre el ion metálico y los ligandos que lo rodean se debe a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del metal y las cargas negativas de los ligandos. Si el ligando es iónico, como en el caso del Cl^- o SCN^- , la interacción electrostática se presenta entre la carga positiva del centro metálico y la carga negativa del ligando. Cuando

el ligando es neutro, como en el caso del H_2O o el NH_3 , los extremos negativos de estas moléculas polares, las cuales contienen un par de electrones no compartidos, están orientados hacia el metal. En este caso, la interacción de atracción es del tipo ion-dipolo. (Sección 11.2) En cualquiera de los casos el resultado es el mismo: los ligandos son atraídos fuertemente hacia el centro metálico. Debido a la atracción electrostática entre el ion metálico positivo y los electrones de los ligandos, el complejo formado por el ion metálico y los ligandos tiene una energía menor que el metal y los ligandos separados por completo.

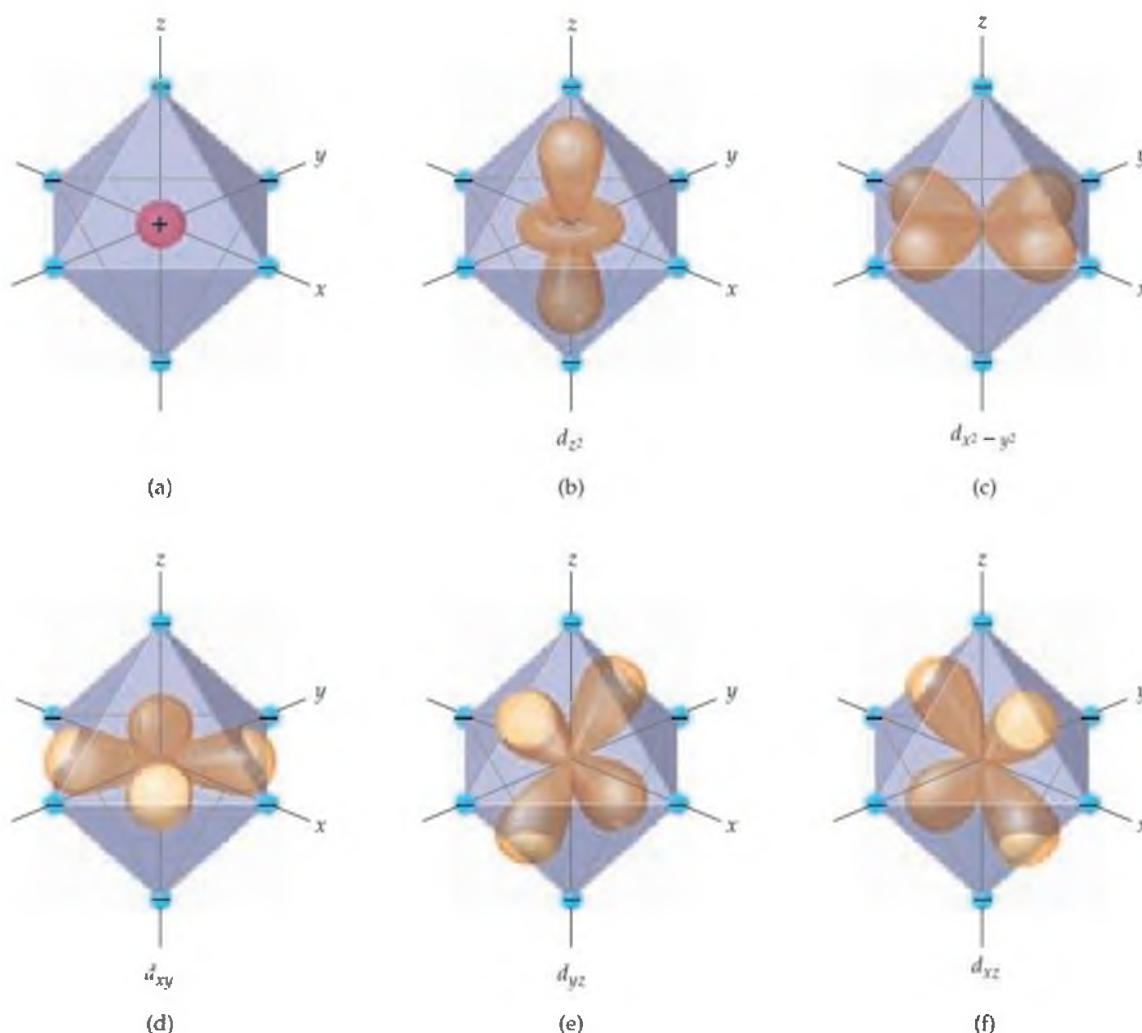
Aunque el ion metálico positivo es atraído hacia los electrones en los ligandos, los electrones d del ion metálico experimentan una repulsión por efecto de los ligandos (las cargas negativas se repelen entre sí). Analicemos este efecto con más detalle y en particular para el caso en el que los ligandos forman un arreglo octaédrico alrededor del ion metálico. En el caso del modelo del campo cristalino consideramos que los ligandos son puntos de carga negativos que repelen a los electrones de los orbitales d . La figura 24.28 muestra en dos etapas los efectos de estas cargas puntuales sobre las energías de los orbitales d . En la primera etapa, la energía promedio de los orbitales d aumenta debido a la presencia de las cargas puntuales. Entonces, los cinco orbitales d aumentan su energía en la misma cantidad. En la segunda etapa consideramos lo que le ocurre a las energías de los orbitales d individuales, cuando los ligandos forman un arreglo octaédrico.

En un complejo octaédrico con un número de coordinación de 6, podemos visualizar a los ligandos aproximándose a lo largo de los ejes x , y y z , como muestra la figura 24.29(a); este arreglo se conoce como *campo cristalino octaédrico*. Debido a que los orbitales d del ion metálico tienen formas diferentes, no todos tienen la misma energía bajo la influencia del campo cristalino. Para ver por qué, debemos considerar las formas de los orbitales d y cómo se orientan sus lóbulos con respecto a los ligandos.

La figura 24.29(b-f) muestra a los cinco orbitales d en un campo cristalino octaédrico. Observe que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen lóbulos orientados a lo largo de los ejes x , y y z , que apuntan hacia las cargas puntuales, mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} tienen lóbulos orientados entre los ejes a lo largo de los cuales se aproximan las cargas. La gran simetría del campo cristalino octaédrico indica que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ experimentan una repulsión de la misma magnitud por efecto del campo cristalino. Esos dos orbitales por lo tanto tienen la misma energía en presencia del campo cristalino. De modo análogo, los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} experimentan exactamente la misma repulsión, por lo que esos tres orbitales tienen la misma energía.

Debido a que sus lóbulos apuntan directamente hacia las cargas negativas del ligando, los electrones de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ experimentan repulsiones más fuertes que las de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} . Como resultado, hay una separación o desdoblamiento de energía, entre los tres orbitales d de energía más baja (llamado conjunto de orbitales t_2) y los dos orbitales de mayor energía (llamado conjunto e),* como muestra el lado derecho de la figura 24.28. El espacio o diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales d se designa como Δ , una cantidad que frecuentemente se conoce como la *energía de desdoblamiento del campo cristalino*.

*La notación de t_2 para los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , y e para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ proviene de la aplicación de una rama de las matemáticas llamada teoría de grupos, a la teoría del campo cristalino. La teoría de grupos puede utilizarse para analizar los efectos de la simetría sobre las propiedades moleculares.



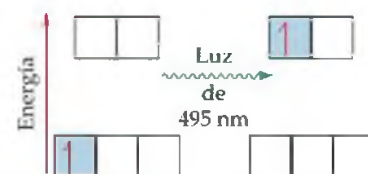
▲ **Figura 24.29** Los cinco orbitales d de un campo cristalino octaédrico.

(a) Un arreglo octaédrico de cargas negativas aproximándose a un ion metálico. (b–f) Las orientaciones de los orbitales d con respecto a las cargas negativas. Observe que los lóbulos de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (b y c) apuntan hacia las cargas, mientras que los lóbulos de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} (d–f) apuntan entre las cargas.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles orbitales d tienen lóbulos que apuntan directamente hacia las cargas negativas en un campo cristalino octaédrico?

El modelo del campo cristalino nos ayuda a explicar los colores observados en los complejos de los metales de transición. La diferencia de energía entre los orbitales d , Δ , es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de luz visible. Por lo tanto es posible que un complejo de un metal de transición absorba luz visible, la cual excita a un electrón desde los orbitales d de menor energía hacia los de mayor energía. Por ejemplo, en el caso del ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el ion Ti(III) tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^1$ (recuerde que cuando determinamos las configuraciones electrónicas de los iones de metales de transición, primero eliminamos los electrones s). ∞ (Sección 7.4) Entonces, al Ti(III) se le conoce como un “ion d^1 ”. En el estado basal del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el único electrón $3d$ reside en uno de los tres orbitales de menor energía del conjunto t_2 . La absorción de luz con una longitud de onda de 495 nm (242 kJ/mol) excita al electrón $3d$ desde el conjunto t_2 de orbitales más bajo hasta el conjunto e más alto, como muestra la figura 24.30 ▶, y se genera el espectro de absorción de la figura 24.26. Como esta transición involucra la excitación de un electrón desde un conjunto de orbitales d hasta el otro, la llamamos **transición $d-d$** . Como vimos antes, la absorción de radiación visible que produce esta transición $d-d$ ocasiona que el ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se vea de color rojo-violeta.



▲ **Figura 24.30** Transición electrónica que acompaña a la absorción de luz.

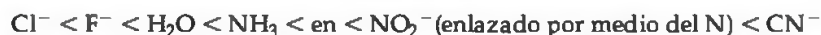
El electrón $3d$ del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es excitado desde los orbitales d de menor energía hacia los de mayor energía cuando es irradiado con luz de longitud de onda de 495 nm.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué los compuestos del Ti(IV) son incoloros?

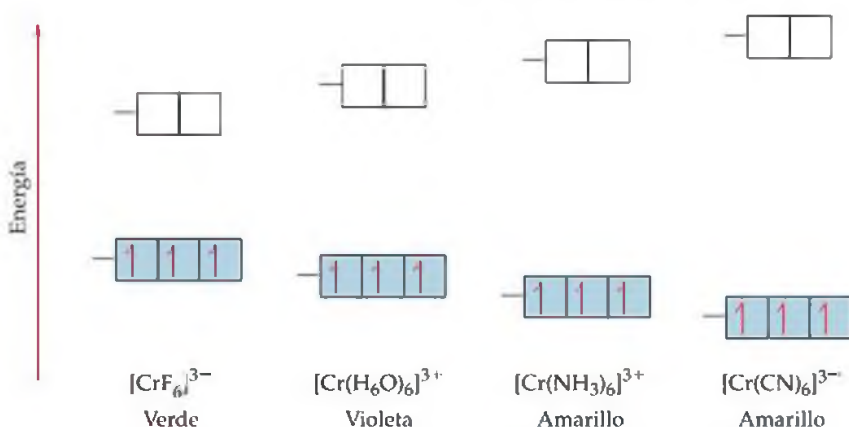
La magnitud del espacio de energía, Δ , y como consecuencia el color de un complejo depende tanto del metal como de los ligandos que lo rodean. Por ejemplo, el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es violeta claro, el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es violeta y el $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es amarillo. Los ligandos pueden ordenarse de acuerdo con sus capacidades para aumentar el espacio de energía, Δ . La siguiente es una lista abreviada de ligandos comunes clasificados en orden de Δ creciente:

— Decreciente Δ —>



A esta lista se le conoce como **serie espectroquímica**. La magnitud de Δ aumenta aproximadamente en un factor de 2 desde el extremo izquierdo hasta el extremo derecho de la serie espectroquímica.

Los ligandos que se encuentran en el extremo más bajo de Δ de la serie espectroquímica se denominan *ligandos de campo débil*; aquellos que se encuentran en el extremo más alto de Δ se denominan *ligandos de campo fuerte*. La figura 24.31 ◀ muestra esquemáticamente lo que ocurre con el desdoblamiento del campo cristalino



▲ **Figura 24.31 Efecto del ligando sobre el desdoblamiento del campo cristalino.** Esta serie de complejos octaédricos del cromo(III) ilustra cómo aumenta el espacio de energía, Δ , entre los orbitales t_2 y e , conforme aumenta la fuerza del campo del ligando.

cuando se cambia el ligando en una serie de complejos de cromo(III). Debido a que el átomo de Cr tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^54s^1$, el Cr^{3+} tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^3$; por lo tanto, el Cr(III) es un ion d^3 . De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones $3d$ ocupan el conjunto de orbitales t_2 , con un electrón en cada orbital y el mismo espín en todos los casos. ∞ (Sección 6.8) Conforme aumenta el campo ejercido por los seis ligandos circundantes, aumenta el desdoblamiento de los orbitales d del metal. Debido a que el espectro de absorción está relacionado con esta separación de energía, estos complejos varían en color.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.8 | Uso de la serie espectroquímica

¿Cuál de los siguientes complejos de Ti^{3+} presenta la absorción de la longitud de onda más corta del espectro visible: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{3+}$ o $[\text{TiCl}_6]^{3-}$?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos tres complejos octaédricos, cada uno de los cuales contiene Ti en el estado de oxidación +3. Debemos predecir qué complejo absorbe la longitud de onda más corta de la luz visible.

Estrategia: El Ti(III) es un ion d^1 , por lo que anticipamos que la absorción se debe a una transición $d-d$, en la que el electrón $3d$ es excitado del conjunto t_2 de menor energía hasta el conjunto e de mayor energía. La longitud de onda de la luz absorbida se determina mediante la magnitud de la diferencia de energía, Δ . Así, utilizamos la posición de los ligandos en la serie espectroquímica para predecir los valores relativos de Δ . A mayor energía, menor longitud de onda (Ecuación 24.7).

Resolución: De los tres ligandos involucrados, H_2O , en y Cl^- , vemos que la etilendiamina (en) es la más elevada en la serie espectroquímica y por lo tanto ocasionará el mayor desdoblamiento, Δ , de los conjuntos de orbitales t_2 y e . A mayor desdoblamiento, menor longitud de onda de la luz absorbida. Por lo tanto, el complejo que absorbe la luz con longitud de onda más corta es el $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{3+}$.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

El espectro de absorción del $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$ muestra una banda que se encuentra en una posición intermedia en las longitudes de onda entre aquellas para el $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ y el $[\text{TiF}_6]^{3-}$. ¿Qué podemos concluir con respecto a la posición del NCS^- en la serie espectroquímica?

Respuesta: Se encuentra entre el Cl^- y el F^- ; es decir, $\text{Cl}^- < \text{NCS}^- < \text{F}^-$.

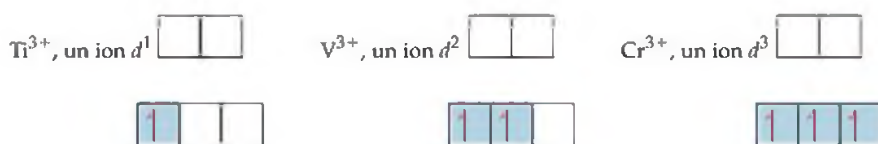


Figura 24.32 Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos. Aquí mostramos la ocupación de los orbitales para los complejos con uno, dos y tres electrones d en un campo cristalino octaédrico.

Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos

El modelo del campo cristalino también nos ayuda a comprender las propiedades magnéticas y algunas propiedades químicas importantes de los iones de metales de transición. A partir de la regla de Hund, esperamos que los electrones siempre ocuparán primero los orbitales vacíos de menor energía y que ocuparán un conjunto de orbitales degenerados, uno a la vez, con sus espines paralelos. (Sección 6.8) Entonces, si tenemos un complejo octaédrico d^1 , d^2 o d^3 , los electrones ocuparán el conjunto de orbitales t_2 de menor energía, con sus espines paralelos, como muestra la figura 24.32. Cuando debe añadirse un cuarto electrón, surge un problema. Si el electrón es añadido a un orbital t_2 de menor energía, se realiza una ganancia de energía de magnitud Δ , si se compara con la colocación del electrón en un orbital e de mayor energía. Sin embargo, esto tiene un costo energético, ya que el electrón ahora debe aparearse con el electrón que ya ocupa el orbital. La energía requerida para lograr esto, en comparación con colocar el electrón en otro orbital con espín paralelo, se conoce como **energía de apareamiento de espines**. La energía de apareamiento de espines surge de la mayor repulsión electrostática de dos electrones que comparten un orbital en comparación con dos que se encuentran en orbitales diferentes con el mismo espín electrónico.

Los ligandos que rodean al ion metálico, así como la carga de éste, con frecuencia cumplen funciones importantes para determinar cuál de las dos distribuciones electrónicas se presenta. En el caso del $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y el $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, los ligandos tienen una carga de $1-$. Sin embargo, el ion F^- se encuentra en el extremo bajo de la serie espectroquímica, por lo que es un ligando de campo débil. El ion CN^- se encuentra en el extremo elevado de la serie espectroquímica, por lo que es un ligando de campo fuerte. Éste produce un espacio de energía mayor que el ion F^- . En la figura 24.33 se comparan los desdoblamientos de las energías del orbital d en estos dos complejos.

El cobalto(III) tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^6$, por lo que éstos son complejos d^6 . Imaginemos que agregamos estos seis electrones, uno a la vez, en los orbitales d del ion CoF_6^{3-} . Los tres primeros entrarán en los orbitales t_2 de menor energía con sus espines paralelos. El cuarto electrón podría entrar en uno de los orbitales t_2 , apareándose con uno de los que ya están presentes. Hacerlo daría como resultado una ganancia de energía de magnitud Δ , que sería comparable con colocar al electrón en uno de los orbitales e de mayor energía. Sin embargo, tendría un costo energético de magnitud igual a la energía de apareamiento de espines. Como el F^- es un ligando de campo débil, Δ es pequeño, y la distribución más estable es aquella en la que el electrón se ubica en uno de los orbitales e . Asimismo, el quinto electrón que añadimos entra en el otro orbital e . Con todos los orbitales que contienen al menos un electrón, el sexto debe aparearse, y entra en un orbital t_2 de menor energía; finalizamos con cuatro de los electrones en el conjunto de orbitales t_2 y dos electrones en el conjunto e . En el caso del complejo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho más grande. La energía de apareamiento de espines es menor que Δ , por lo que los seis electrones están apareados en los orbitales t_2 , como se aprecia en la figura 24.33.

El complejo $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es un **complejo de espín alto**, es decir, los electrones están distribuidos de tal forma que permanecen sin aparear tanto como sea posible. Por otra parte, el ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ es un **complejo de espín bajo**, es decir, los electrones se distribuyen de tal modo que permanecen apareados tanto como sea posible. Estas dos diferentes distribuciones electrónicas pueden distinguirse con facilidad midiendo las propiedades magnéticas del complejo, como explicamos antes. El espectro de absorción también muestra características típicas que indican la distribución electrónica.

Los iones metálicos de la segunda y tercera series de transición (aquellos con electrones $4d$ y $5d$) tienen orbitales d más grandes que aquellos de la primera serie (electrones $3d$). Entonces, estos iones interactúan más intensamente con los ligandos, lo que da como resultado un mayor desdoblamiento del campo cristalino. Como consecuencia, los iones metálicos de la segunda y tercera series de transición son invariablemente de espín bajo en un campo cristalino octaédrico.

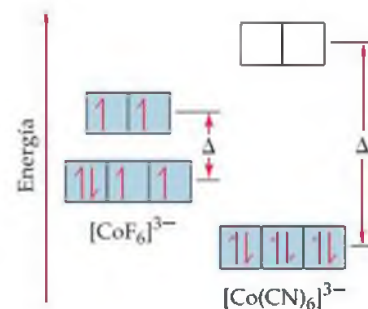
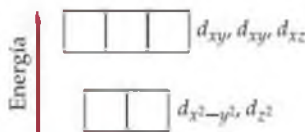
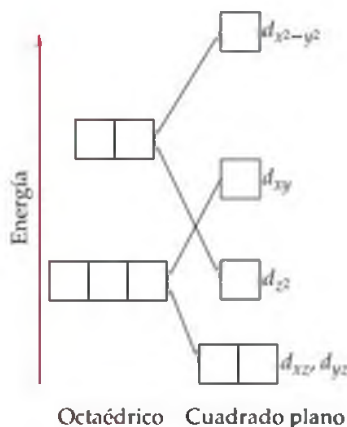


Figura 24.33 Complejos de espín alto y espín bajo. Comparación del llenado de los orbitales d del ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ de espín alto (Δ pequeño) con el del ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ de espín bajo (Δ grande). Ambos complejos contienen cobalto(III), el cual tiene seis electrones $3d$, $3d^6$.



▲ **Figura 24.34** Energías de los orbitales d en un campo cristalino tetraédrico.



▲ **Figura 24.35** Energías de los orbitales d en un campo cristalino cuadrado plano. Los cuadros de la izquierda muestran las energías de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico. Conforme se eliminan las dos cargas negativas del eje z , las energías de los orbitales d cambian, como indican las líneas entre los cuadros. Cuando las cargas son eliminadas por completo, el resultado es la geometría cuadrada plana originando el desdoblamiento de las energías de los orbitales d representadas por los cuadros de la derecha.

■ EJERCICIO RESUELTO 24.9 Predicción del número de electrones no apareados en un complejo octaédrico

Prediga el número de electrones no apareados en complejos hexacoordinados de Fe^{3+} de espín alto y espín bajo.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos determinar cuántos electrones no apareados hay en los complejos del ion metálico Fe^{3+} de espín alto y espín bajo.

Estrategia: Debemos considerar cómo es que los electrones ocupan los orbitales d del Fe^{3+} , cuando el metal está en un complejo octaédrico. Existen dos posibilidades: una que da un complejo de espín alto y la otra que da un complejo de espín bajo. La configuración electrónica del Fe^{3+} nos da el número de electrones d . Después determinamos cómo es que estos electrones ocupan los conjuntos t_2 y e de orbitales d . En el caso de espín alto, la diferencia de energía entre los orbitales t_2 y e es pequeña, y el complejo tiene el número máximo de electrones no apareados. En el caso de espín bajo, la diferencia de energía es entre los orbitales t_2 y e es grande, lo que ocasiona que los orbitales t_2 se llenen antes de que cualquier electrón ocupe los orbitales e .

Resolución: El Fe^{3+} es un ion d^5 . En un complejo de espín alto, los cinco electrones se encuentran no apareados, con tres en los orbitales t_2 y dos en los orbitales e . En un complejo de espín bajo, los cinco electrones se encuentran en el conjunto t_2 de orbitales d , por lo que hay un electrón no apareado:



■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el caso de complejos octaédricos, ¿en cuáles configuraciones electrónicas d podemos distinguir distribuciones de alto y de espín bajo?

Respuesta: d^4 , d^5 , d^6 , d^7 .

Complejos tetraédricos y cuadrados planos

Hasta el momento hemos considerado el modelo de campo cristalino sólo para los complejos que tienen una geometría octaédrica. Cuando sólo hay cuatro ligandos alrededor del metal, la geometría usualmente es tetraédrica, excepto en el caso especial de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8 , la cual explicaremos en un momento. El desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d del metal en un complejo tetraédrico difiere del que se presenta en complejos octaédricos. Cuatro ligandos equivalentes pueden interactuar con un ion metálico central de forma más efectiva aproximándose a lo largo de los vértices de un tetraedro. Resulta que el desdoblamiento de los orbitales d del metal en un cristal tetraédrico es exactamente opuesto al de un octaedro, lo cual no es fácil de explicar en unos cuantos renglones. Es decir, los tres orbitales d del metal del conjunto t_2 aumentan su energía, y los dos orbitales del conjunto e la disminuyen, como ilustra la figura 24.34. Debido a que sólo hay cuatro ligandos en lugar de seis, como en el caso del octaedro, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho más pequeño en el caso de los complejos tetraédricos. Los cálculos muestran que para el mismo ion metálico y conjunto de ligandos, el desdoblamiento del campo cristalino en un complejo tetraédrico equivale a sólo cuatro novenos del que se da en el complejo octaédrico. Por esta razón todos los complejos tetraédricos son de espín alto; el campo cristalino nunca es lo suficientemente grande para superar las energías de apareamiento de espines.

Los complejos cuadrados planos, en los que los cuatro ligandos se distribuyen alrededor del ion metálico en un plano, pueden visualizarse como formados mediante la eliminación de dos ligandos del eje vertical z del complejo octaédrico. Los cambios que ocurren en los niveles de energía de los orbitales d aparecen en la figura 24.35. Observe en particular que el orbital d_{z^2} es ahora mucho más bajo en energía que el orbital $d_{x^2-y^2}$, debido a que los ligandos a lo largo del eje vertical z han sido eliminados.

Los complejos cuadrados planos son característicos de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8 . Casi siempre son de espín bajo, es decir, los ocho electrones d tienen sus espines apareados para formar un complejo diamagnético. Tal arreglo (o distribución) electrónico es muy común entre los iones de metales pesados, como el Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ y Au^{3+} .

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la energía de los orbitales d_{xz} y d_{yz} es más baja que la del orbital d_{xy} en los complejos cuadrados planos?

■ EJERCICIO RESUELTO 24.10 Distribución de electrones en los orbitales d en complejos tetraédricos y cuadrados planos

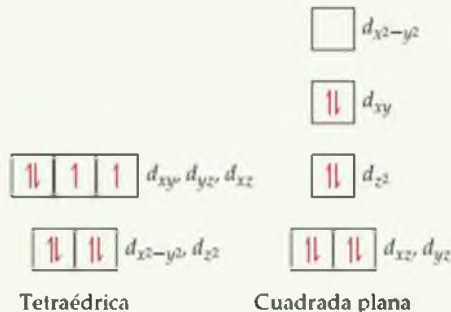
Los complejos de níquel(II) tetracoordinados presentan tanto geometría cuadrada plana como tetraédrica. Los complejos tetraédricos como el $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ son paramagnéticos, y los cuadrados planos como el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ son diamagnéticos. En cada caso muestre cómo los electrones d del níquel(II) se distribuyen en los orbitales d en un diagrama adecuado de desdoblamiento del campo cristalino.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con dos complejos que contienen Ni^{2+} , uno tetraédrico y otro cuadrado plano. Se nos pide utilizar los diagramas adecuados de campos cristalinos para describir cómo en cada caso los electrones d ocupan los orbitales d .

Estrategia: Primero debemos determinar el número de electrones d que posee el Ni^{2+} , y luego utilizar la figura 24.34 para el complejo tetraédrico y la figura 24.35 para el complejo cuadrado plano.

Resolución: El níquel(II) tiene una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^8$. La distribución de electrones en los orbitales d en las dos geometrías es



Comentario: Observe que el complejo tetraédrico es paramagnético con dos electrones no apareados, mientras que el complejo cuadrado plano es diamagnético. El níquel(II) forma complejos octaédricos con más frecuencia que cuadrados planos, mientras que metales más pesados d^8 tienden a favorecer la coordinación cuadrada plana.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos electrones no apareados predice para el ion tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$?

Respuesta: Tres.

Hemos visto que el modelo de campo cristalino proporciona una base para explicar muchas características de los complejos de metales de transición. De hecho, puede utilizarse para explicar muchas observaciones adicionales a las que hemos estudiado. Sin embargo, muchas evidencias muestran que el enlace entre iones de metales de transición y ligandos debe tener cierto carácter covalente. La teoría del orbital molecular (Secciones 9.7 y 9.8) también puede utilizarse para describir los enlaces de los complejos, aunque la aplicación de la teoría del orbital molecular a los compuestos de coordinación no la explicaremos aquí. El modelo del campo cristalino proporciona una primera descripción adecuada y útil de la estructura electrónica de los complejos, aunque no completamente precisa en todos sus detalles.



▲ **Figura 24.36** Efecto de las transiciones de transferencia de carga. De izquierda a derecha aparecen los compuestos KMnO_4 , K_2CrO_4 y KClO_4 . El KMnO_4 y K_2CrO_4 son intensamente coloridos debido a sus transiciones de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM) en los aniones MnO_4^- y CrO_4^{2-} . No existen orbitales de valencia d en Cl , de manera que la transición de transferencia de carga en el ClO_4^- requiere de luz ultravioleta y el KClO_4 es blanco.

Probablemente en sus prácticas de laboratorio de este curso ha visto muchos compuestos coloridos de los metales de transición. Muchos de ellos presentan color debido a las transiciones $d-d$, en las que la luz visible excita los electrones de un orbital d a otro. Sin embargo, existen otros complejos de metales de transición que obtienen su color de tipos diferentes de excitación que involucran orbitales d . Dichas dos sustancias comunes de este tipo son el ion permanganato (MnO_4^-) de color violeta intenso y el ion cromato (CrO_4^{2-}) de color amarillo brillante, de los cuales se muestran sales en la figura 24.36▲. Tanto el MnO_4^- como el CrO_4^{2-} son complejos tetraédricos.

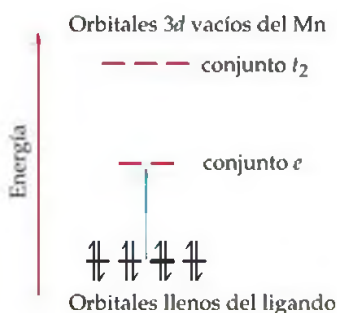
El ion permanganato absorbe intensamente la luz visible con una absorción máxima a una longitud de onda de 565 nm: a la absorción intensa en la región amarilla del espectro visible se debe la apariencia violeta de las sales y de las disoluciones del ion (el violeta es el color complementario del amarillo). ¿Qué sucede durante esta absorción? El ion MnO_4^- es un complejo de Mn(VII) , el cual tiene una configuración electrónica d^0 . Como tal, la absorción en el complejo no se pueden deber a la transición $d-d$ debido a que no existen electrones d que excitar! Sin embargo, eso no significa que los orbitales d no estén involucrados en la transición. La excitación en el ion MnO_4^- se debe a una *transición de transferencia de carga*, en la cual un electrón en uno de los ligandos del oxígeno se excita a un orbital d desocupado en el átomo de Mn (Figura 24.37▶). En esencia, un electrón se transfiere desde un ligando al metal, de modo que a esta transición se le llama *transferencia de carga de ligando a metal (TCLM)*. A una transición TCLM también se debe el color de CrO_4^{2-} , el cual es un complejo d^0 de Cr(VI) . En la figura 24.36 se muestra además una sal de ion perclorato (ClO_4^-). Al igual que el MnO_4^- , el ClO_4^- es tetraédrico y tiene su átomo central en el estado de oxidación +7. Sin embargo, debido a que el

átomo de Cl no tiene orbitales d bajos, la excitación de un electrón requiere un fotón más energético que en el caso del MnO_4^- . La primera absorción para el ClO_4^- se encuentra en la región ultravioleta del espectro, de manera que se transmite toda la luz visible y la sal tiene apariencia blanca.

Otros complejos exhiben excitaciones de transferencia de carga en la cual un electrón desde el átomo metálico se excita hacia un orbital vacío en un ligando. A dicha excitación se le llama *transición de transferencia de carga de metal a ligando (TCML)*.

Por lo general las transiciones de transferencia de carga son más intensas que las transiciones $d-d$. Muchos pigmentos que contienen metal utilizados para la pintura en aceite, como el amarillo de cadmio [CdS], el amarillo de cromo (PbCrO_4) y el rojo ocre (Fe_2O_3) tienen colores intensos debido a las transiciones de transferencia de carga.

Ejercicio relacionado: 24.64.



◀ **Figura 24.37**

Transición de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM) en el MnO_4^- .

Como lo indica la flecha azul, un electrón se excita desde un par no enlazante del O hacia uno de los orbitales d vacíos del Mn.

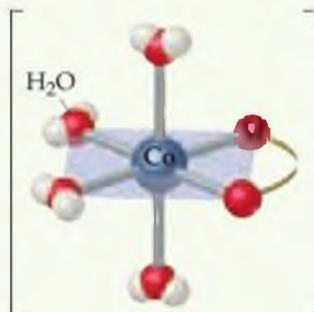
■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO Conjuntar conceptos

El ion oxalato tiene la estructura de Lewis que aparece en la tabla 24.2. (a) Muestre la estructura geométrica del complejo formado por la coordinación de oxalato a cobalto(II), para formar $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. (b) Escriba la fórmula de la sal que se forma por medio de la coordinación de los tres iones oxalato al Co(II) , asumiendo que el catión de balanceo de carga es el Na^+ . (c) Esquematice todos los isómeros geométricos posibles para el complejo de cobalto formado en el inciso (b). ¿Es alguno de éstos un isómero quiral? Explique su respuesta. (d) La constante de equilibrio para la formación del complejo de cobalto(II) se produce mediante la coordinación de los tres aniones oxalato, como en el inciso (b), es 5.0×10^9 . Por comparación, la constante de formación para la formación del complejo de cobalto(II) con tres moléculas de orto-fenantrolina (Tabla 24.2) es 9×10^{19} .

A partir de estos resultados, ¿cuáles son sus conclusiones con respecto a las propiedades de base de Lewis de los dos ligandos ante el cobalto(II)? (e) Utilice el método descrito en el Ejercicio resuelto 17.14 y calcule la concentración del ion Co(II) libre acuoso en una disolución que en un principio contiene ion oxalato 0.040 M y $\text{Co}^{2+}(\text{ac})$ 0.0010 M .

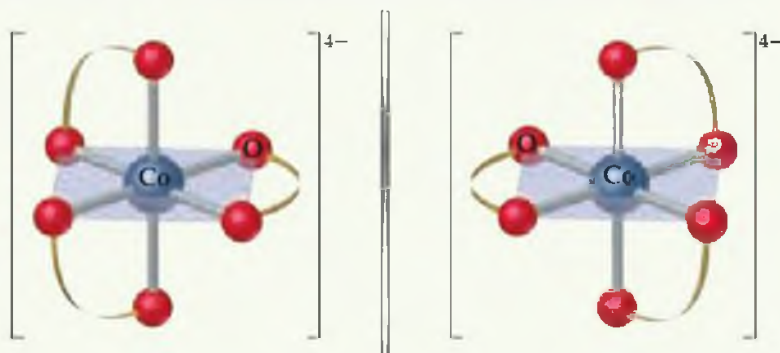
SOLUCIÓN

(a) El complejo que se forma mediante la coordinación de un ion oxalato es octaédrico:

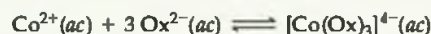


(b) Debido a que el ion oxalato tiene una carga de $2-$, la carga neta de un complejo con tres aniones oxalato y un ion Co^{2+} es $4-$. Por lo tanto, el compuesto coordinado tiene la fórmula $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

(c) Existe sólo un isómero geométrico. Sin embargo, el complejo es quiral de la misma manera que el complejo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, que aparece en la figura 24.20(b). Estas dos imágenes especulares no se pueden superponer, de manera que existen dos enantiómeros:



(d) El ligando *orto*-fenantrolina es bidentado, como el ligando oxalato, de manera que ambos presentan el efecto quelato. De esta manera podemos concluir que la *orto*-fenantrolina es una base de Lewis más fuerte hacia el Co^{2+} que el oxalato. Esta conclusión es consistente con lo que hemos aprendido acerca de las bases en la sección 16.7, es decir, que las bases de nitrógeno por lo general son más fuertes que las bases de oxígeno (por ejemplo, recuerde que el NH_3 es una base más fuerte que el H_2O).



La expresión para la constante de formación es

$$K_f = \frac{[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-}}{[\text{Co}^{2+}][\text{Ox}^{2-}]^3}$$

Debido a que K_f es muy grande, es posible asumir que en esencia todo el Co^{2+} se convierte en el complejo de oxalato. Bajo esta suposición, la concentración final de $[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-}$ es 0.0010 M y la del ion oxalato es $[\text{Ox}^{2-}] = (0.040) - (3(0.0010)) = 0.037\text{ M}$ (reaccionan tres iones Ox^{2-} con cada ion Co^{2+}). Entonces se tiene

$$[\text{Co}^{2+}] = x\text{ M}, [\text{Ox}^{2-}] \approx 0.037\text{ M}, [\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-} \approx 0.0010\text{ M}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, se tiene

$$K_f = \frac{(0.0010)}{x(0.037)^3} = 5 \times 10^9$$

Despejando x se obtiene $4 \times 10^{-9}\text{ M}$. A partir de esto, es posible ver que el oxalato se ha coordinado a prácticamente todo el Co^{2+} presente en la disolución, salvo una fracción minúscula.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 24.1 Los compuestos de coordinación son sustancias que contienen **complejos metálicos**. Los complejos metálicos contienen iones metálicos enlazados a varios aniones o moléculas circundantes conocidos como **ligandos**. El ion metálico y sus ligandos constituyen la **esfera de coordinación** del complejo. El átomo del ligando que se une al ion metálico es el **átomo donador**. El número de átomos donadores unidos al ion metálico es el **número de coordinación** del ion metálico. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6; las geometrías de coordinación más comunes son la tetraédrica, cuadrada plana y octaédrica.

Secciones 24.2 y 24.3 Los ligandos que ocupan solamente un sitio en una esfera de coordinación se llaman **ligandos monodentados**. Si un ligando tiene varios átomos donadores que se pueden coordinar de manera simultánea con el ion metálico, se trata de un **ligando polidentado** y se hace referencia a éste como un **agente quelante**. Dos ejemplos comunes son la etilendiamina, designada como en, la cual es un **ligando bidentado**, y el ion etilendiaminotetraacetato, $[\text{EDTA}]^{4-}$, el cual tiene seis átomos donadores potenciales. En general, los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados, una observación conocida como **efecto quelato**. Muchas moléculas biológicamente importantes, como las **porfirinas**, son complejos de agentes quelantes. Un grupo relacionado con los pigmentos de las plantas conocido como **clorofila** es importante en la **fotosíntesis**, el proceso mediante el cual las plantas utilizan la energía solar para convertir el CO_2 y H_2O en carbohidratos.

Como en la nomenclatura de otros compuestos inorgánicos se siguen reglas específicas para nombrar a los compuestos de coordinación. Por lo general, se especifica el número y el tipo de ligandos unidos al ion metálico así como el estado de oxidación del ion metálico.

Sección 24.4 Los **isómeros** son compuestos con la misma composición pero con una distribución diferente de los átomos y por lo tanto propiedades distintas. Los **isómeros estructurales** difieren en la disposición de los enlaces de los ligandos. Una forma sencilla de isomería estructural, conocida como **isomería de enlace**, ocurre cuando un ligando es capaz de coordinarse con un ion metálico a través de uno u otro de los dos átomos donadores. Los **isómeros de esfera de coordinación** contienen ligandos diferentes en la esfera de coordinación.

Los **estereoisómeros** son isómeros con sus enlaces químicos dispuestos del mismo modo pero diferentes distribuciones espaciales de ligandos. Las formas más comunes de estereoisomería son la **isomería geométrica** y la **isomería óptica**. Los isómeros geométricos difieren entre sí en la posición relativa de los átomos donadores en la esfera de coordinación; los más comunes son los isómeros *cis-trans*. Los isómeros ópticos son imágenes especulares, imposibles de superponer uno con otro. Los isómeros geométricos difieren entre sí en sus propiedades químicas y físicas; sin embargo, los isómeros ópticos o **enantiómeros** son **quirales**, lo que significa que tienen un sentido específico hacia la “derecha” o hacia la “izquierda” y difieren sólo por la presencia de un ambiente quiral. Los isómeros ópticos se pueden distinguir entre sí por

sus interacciones con la luz polarizada en un plano; las disoluciones de un isómero rotan el plano de polarización hacia la derecha (**dextrorrotatorio**) y las disoluciones de sus imágenes especulares rotan el plano hacia la izquierda (**levorrotatorio**). Por lo tanto, las moléculas quirales son **ópticamente activas**. Una mezcla 50-50 de dos isómeros ópticos no rota la luz polarizada en un plano y se dice que es **racémica**.

Sección 24.5 El estudio de los colores y de las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición ha desempeñado importantes funciones en la formulación de las teorías de enlace para estos compuestos. Una sustancia tiene un color particular debido a que (1) refleja o transmite luz de dicho color o (2) absorbe la luz del **color complementario**. La cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda se conoce como su **espectro de absorción**. La luz que se absorbe proporciona la energía para excitar los electrones hacia estados de energía más altos.

Es posible determinar el número de electrones no apareados en un complejo a partir de su grado de paramagnetismo. Los compuestos con electrones apareados son diamagnéticos.

Sección 24.6 La **teoría del campo cristalino** explica con éxito muchas propiedades de los compuestos de coordinación, incluyendo su color y magnetismo. En este modelo la interacción entre el ion metálico y el ligando se considera como electrostática. Debido a que algunos orbitales *d* apuntan directamente hacia los ligandos mientras que otros se apuntan entre ellos, los ligandos ocasionan el **desdoblamiento** de las energías de los orbitales *d* del metal. En el caso de un complejo octaédrico, los orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de menor energía de tres orbitales degenerados (el conjunto t_2) y un conjunto de mayor energía de dos orbitales degenerados (el conjunto *e*). La luz visible puede provocar una **transición *d-d***, en la cual se excita un electrón desde un orbital *d* de baja energía hacia un orbital *d* de alta energía. La **serie espectroquímica** ordena los ligandos de acuerdo a su capacidad para desdoblar la energía del orbital *d* en complejos octaédricos.

Los ligandos de campo fuerte crean un desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* que es lo suficientemente grande para superar la **energía de apareamiento de espines**. Entonces, los electrones *d* se aparean preferentemente en los orbitales de menor energía, lo que produce **complejos de espín bajo**. Cuando los ligandos ejercen un campo cristalino débil, el desdoblamiento de los orbitales *d* es pequeño. Entonces los electrones ocupan preferentemente los orbitales *d* de mayor energía en vez de aparearse en el conjunto de menor energía, y producen un **complejo de espín alto**.

El modelo del campo cristalino aplica además a complejos tetraédricos y cuadrados planos, lo que origina patrones diferentes de desdoblamiento de orbitales *d*. En un campo cristalino tetraédrico, el desdoblamiento de los orbitales *d* es exactamente opuesto al caso octaédrico. El desdoblamiento mediante un campo cristalino tetraédrico es mucho menor que el correspondiente a un campo cristalino octaédrico, por lo que los complejos tetraédricos siempre son complejos de espín alto.

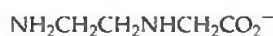
HABILIDADES CLAVE

- Determinar el número de oxidación y el número de electrones d para los iones metálicos en complejos.
- Mencionar los compuestos de coordinación dada su fórmula y escribir su fórmula dado su nombre.
- Reconocer y dibujar los isómeros geométricos de un complejo.
- Reconocer y dibujar los isómeros ópticos de un complejo.
- Utilizar la teoría del campo cristalino para explicar los colores y para determinar el número de electrones no apareados en un complejo.

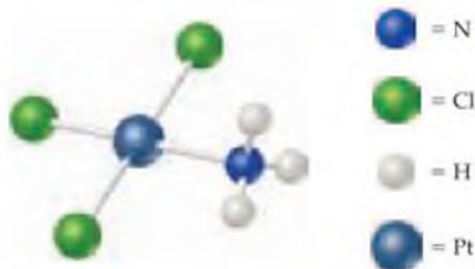
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

24.1 (a) Dibuje la estructura del $\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2$. (b) ¿Cuál es el número de coordinación del platino en este complejo y cuál es su geometría de coordinación? (c) ¿Cuál es el estado de oxidación del platino? [Sección 24.1]

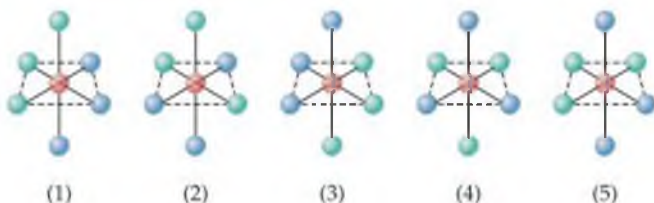
24.2 Represente la estructura de Lewis para el ligando que aparece a continuación. (a) ¿Cuáles átomos pueden funcionar como átomos donadores? Clasifique este ligando como monodentado, bidentado o tridentado. (b) ¿Cuántos de estos ligandos son necesarios para llenar la esfera de coordinación en un complejo octaédrico? [Sección 24.2]



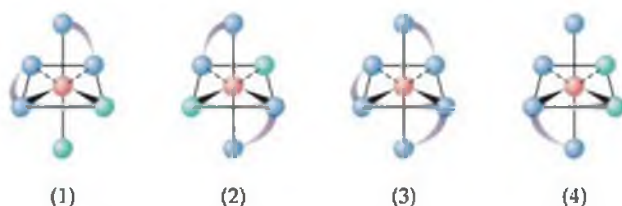
24.3 El ion complejo que aparece a continuación tiene una carga 1-. Mencione de qué ion complejo se trata. [Sección 24.3]



24.4 Existen dos isómeros geométricos de complejos octaédricos de tipo MA_3X_3 , donde M es un metal y A y X son ligandos monodentados. De los complejos que aparecen aquí, ¿cuáles son idénticos a (1) y cuáles son los isómeros geométricos de (1)? [Sección 24.4]



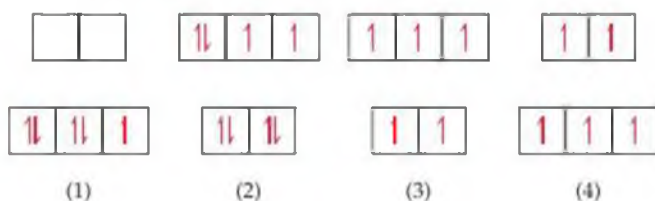
24.5Cuál de los siguientes complejos son quirales? Explique su respuesta. [Sección 24.4]



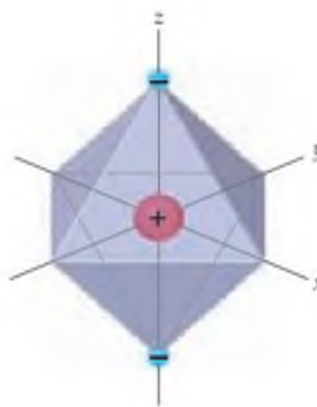
24.6 Asuma que las dos disoluciones que aparecen a continuación tienen un espectro de absorción con un solo pico de absorción como el que aparece en la figura 24.26. ¿Cuál color absorbe cada disolución de manera más intensa? [Sección 24.5]



24.7 Considere los siguientes diagramas de desdoblamiento del campo cristalino. Seleccione el que coincida con las siguientes descripciones: (a) un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo débil, (b) un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo fuerte, (c) un complejo de Fe^{3+} tetraédrico, (d) un complejo de Ni^{2+} tetraédrico (los diagramas no indican las magnitudes relativas de Δ). [Sección 24.6]



- 24.8 Considere el campo cristalino que aparece a continuación, en el cual las cargas negativas se encuentran en el eje z . Mediante la figura 24.29 como guía, prediga cuál orbital d tiene los lóbulos más cercanos a las cargas. ¿Cuáles dos tienen lóbulos más alejados de sus cargas? Prediga el desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d en los complejos lineales. [Sección 24.6]



EJERCICIOS

Introducción a los complejos metálicos

- 24.9 (a) ¿Cuál es la diferencia entre los conceptos de Werner de la *valencia primaria* y la *valencia secundaria*? ¿Qué términos utilizamos ahora para estos conceptos? (b) ¿Por qué las moléculas de NH_3 pueden actuar como ligando pero las moléculas de BH_3 no?
- 24.10 (a) ¿Cuál es el significado del término *número de coordinación*, como se aplica a complejos metálicos? (b) En general, ¿qué característica estructural destaca las sustancias que se pueden utilizar como ligandos en los complejos metálicos? Dé un ejemplo de un ligando que es neutro y uno que tenga carga negativa. (c) ¿Espera que los ligandos con carga positiva sean comunes? Explique su respuesta. (d) ¿Qué tipo de enlaces químicos son característicos de los compuestos de coordinación? Ejemplifíquelo con el compuesto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.
- 24.11 Un complejo se escribe como $\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$. (a) ¿Cuál es el estado de oxidación del átomo de Ni en este complejo? (b) ¿Cuál es el número de coordinación probable para el complejo? (c) Si el complejo se trata con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ en exceso, ¿cuántas moles de AgBr se precipitarán por mol de complejo?
- 24.12 Un cierto complejo de metal M se formula como $\text{MCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. El número de coordinación del complejo no se conoce pero se espera que sea de 4 o 6. (a) ¿Proporcionan información las medidas de conductividad acerca del número de coordinación? (b) Al utilizar las medidas de conductividad para evaluar cuáles ligandos están enlazados al ion metálico, ¿qué se puede asumir respecto a la velocidad a la cual los ligandos entran o salen de la esfera de coordinación del metal?
- 24.13 Indique el número de coordinación del metal y el número de oxidación del metal en cada uno de los siguientes complejos:
- $\text{Na}_2[\text{CdCl}_4]$
 - $\text{K}_2[\text{MoOCl}_4]$
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 - $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
 - $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
 - $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{Br}_2$
- 24.14 Indique el número de coordinación del metal y el número de oxidación del metal en cada uno de los siguientes complejos:
- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$
 - $\text{Na}_2[\text{CdBr}_4]$
 - $[\text{Pt}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_4$
 - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$
 - $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
 - $[\text{Cu}(\text{bipi})_2]\text{I}$
- 24.15 Determine el número y tipo de cada átomo donador en cada uno de los complejos del ejercicio 24.13.
- 24.16 ¿Cuál es el número y tipos de átomos donadores en cada uno de los complejos del ejercicio 24.14?

Ligandos polidentados; nomenclatura

- 24.17 (a) ¿Cuál es la diferencia entre un ligando monodentado y un ligando bidentado? (b) ¿Cuántos ligandos bidentados son necesarios para llenar la esfera de coordinación de un complejo hexacoordinado? (c) Se le indica que cierta molécula puede funcionar como ligando tridentado. De acuerdo con esta afirmación, ¿qué conoce respecto a la molécula?
- 24.18 Para cada uno de los siguientes ligandos polidentados, determine (i) el número máximo de sitios de coordinación que puede ocupar el ligando en un solo ion metálico y (ii) el número y el tipo de átomos donadores en el ligando: (a) etilendiamina (en), (b) bipyridina (bipi), (c) el anión oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), (d) el ion 2- de la molécula de porfina (Figura 24.8); (e) $[\text{EDTA}]^{4-}$.
- 24.19 Los ligandos polidentados pueden variar en el número de posiciones de coordinación que ocupan. En cada uno de los siguientes, identifique el ligando polidentado presente e indique el número probable de posiciones de coordinación que ocupan:
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(o\text{-fen})]\text{Cl}_3$
 - $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$
 - $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$
 - $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$
- 24.20 Indique el número de coordinación probable del metal en cada uno de los siguientes complejos:
- $[\text{Rh}(\text{bipi})_3](\text{NO}_3)_3$
 - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$
 - $[\text{Cr}(o\text{-fen})_3](\text{CH}_3\text{COO})_3$
 - $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]$

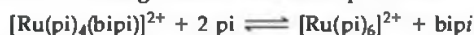
24.21 (a) ¿Qué significa el término *efecto quelato*? (b) En general, ¿cuál factor termodinámico es responsable del efecto quelato? (c) ¿Por qué los ligandos polidentados con frecuencia se llaman *agentes secuestrantes*?

24.22 La *piridina* (C_5H_5N) se abrevia *pi*, es la molécula siguiente:



(a) Por qué se hace referencia a la piridina como un ligando monodentado?

(b) Considere la siguiente reacción en equilibrio:



¿Qué podría predecir respecto a la magnitud de la constante de equilibrio para este equilibrio? Explique el fundamento para su respuesta.

24.23 Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos, asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:

- nitrito de hexaaminocromo(III)
- sulfato de tetraaminocarbonatocobalto(III)
- bromuro de diclorobis(etilendiamina)platino(IV)
- diacuatetrabromovanadato(III) de potasio
- tetrayodomercurato(II) de bis(etilendiamina)zinc(II)

24.24 Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos, asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:

- perclorato de tetraacuodibromomanganeso(III)
- cloruro de bis(bipiridilo)cadmio(II)
- tetrabromo(*orto*-fenantrolina)cobaltato(III) de potasio
- diaminotetracianocromato(III) de cesio
- tris(oxalato)cobaltato(III) de tris(etilendiamin)rodio(III)

24.25 Escriba los nombres de los siguientes compuestos, utilice las reglas de nomenclatura estándar para los complejos de coordinación:

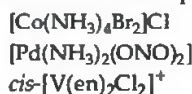
- $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$
- $K_2[TiCl_6]$
- $MoOCl_4$
- $[Pt(H_2O)_4(C_2O_4)]Br_2$

24.26 Escriba los nombres de los siguientes compuestos de coordinación:

- $[Cd(en)Cl_2]$
- $K_4[Mn(CN)_6]$
- $[Cr(NH_3)_5CO_3]Cl$
- $[Ir(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_3$

Isomería

24.27 Mediante la escritura de fórmulas o el dibujo de estructuras relacionadas con cualquiera de estos tres complejos,



ilustre (a) la isomería geométrica, (b) la isomería de enlace, (c) la isomería óptica, (d) la isomería de esfera de coordinación.

24.28 (a) Dibuje los dos isómeros de enlace de $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$. (b) Dibuje dos isómeros geométricos de $[Co(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$. (c) Es posible preparar dos compuestos con la fórmula $Co(NH_3)_5ClBr$. Utilice fórmulas estructurales para mostrar de qué manera difieren. ¿Qué tipo de isomería ilustra?

24.29 Se prepara un complejo tetra-coordinado MA_2B_2 y se descubre que tiene dos isómeros diferentes. ¿Es posible determinar a partir de esta información si el complejo es cuadrado plano o tetraédrico? Si es así, ¿cuál es?

24.30 Considere un complejo octaédrico MA_3B_3 . ¿Cuántos isómeros geométricos se esperan para este compuesto?, ¿alguno de los isómeros será ópticamente activo? Si es así, ¿cuál es?

24.31 Esquematice todos los estereoisómeros posibles de (a) $[Cd(H_2O)_2Cl_2]$ tetraédrico, (b) $[IrCl_2(PH_3)_2]^-$ cuadrado plano, (c) $[Fe(o-fen)_2Cl_2]^+$ octaédrico.

24.32 Esquematice todos los estereoisómeros posibles de (a) $[Rh(bipy)-(o-fen)_2]^{3+}$, (b) $[Co(NH_3)_3(bipy)Br]^{3+}$, (c) $[Pd(en)(CN)_2]$ cuadrado-plano.

Color; magnetismo; teoría del campo cristalino

24.33 (a) Con una aproximación de 100 nm, ¿cuáles son las longitudes de onda más grandes y más pequeñas de la luz visible? (b) ¿Qué significa el término *color complementario*? (c) ¿Cuál es la importancia de los colores complementarios para comprender los colores de los complejos metálicos? (d) Si un complejo absorbe luz a 610 nm, ¿cuál es la energía de esta absorción en kJ/mol?

24.34 (a) Un complejo absorbe luz con longitud de onda de 530 nm. ¿Se espera que tenga color? (b) Una disolución de un compuesto es de color verde. ¿Significa necesariamente que la disolución absorbe todos los colores de la luz visible además del verde? Explique su respuesta. (c) ¿Qué información está por lo general presente en un *espectro de absorción de luz visible* de un compuesto? (d) ¿Qué energía se asocia con la absorción a 530 nm en kJ/mol?

24.35 En la teoría de campo cristalino, los ligandos se modelan como si tuvieran cargas negativas puntuales. ¿Cuál es la base de esta suposición, y cómo se relaciona con la naturaleza de los enlaces metal-ligandos?

24.36 Explique por qué los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} tienen menor energía que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ en presencia de un arreglo octaédrico de ligandos en torno al ion metálico central.

24.37 (a) Dibuje un diagrama que muestre la definición de la *energía de desdoblamiento del campo cristalino* (Δ) para un campo cristalino octaédrico. (b) ¿Cuál es la relación entre la magnitud de Δ y la energía de la transición *d-d* para un complejo d^1 ? (c) Calcule Δ en kJ/mol si un complejo d^1 tiene una absorción máxima a 590 nm.

24.38 Como aparece en la figura 24.26, la transición *d-d* de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ produce una absorción máxima a una longitud de onda de cerca de 500 nm. (a) ¿Cuál es la magnitud de Δ para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ en kJ/mol? (b) ¿Cuál es la *serie espectroquímica*?, ¿de qué manera la magnitud de Δ cambia si los ligandos H_2O en $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se reemplazan con ligandos NH_3 ?

24.39 Explique por qué muchos compuestos ciano de iones divalentes de metales de transición son amarillos, mientras que muchos complejos acuo de estos iones son azules o verdes.

24.40 El ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene una absorción máxima a aproximadamente 725 nm, mientras que el ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ absorbe aproximadamente a 570 nm. Prediga el color de cada ion. (b) La absorción máxima del ion $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ocurre aproximadamente a 545 nm, y la del ion $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ocurre alrededor de 520 nm. A partir de estos datos, indique las fuerzas relativas de los campos de ligandos creados por los cuatro ligandos involucrados.

24.41 Escriba el número de electrones d asociados con el ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos: (a) $\text{K}_3[\text{TiCl}_6]$, (b) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, (c) $[\text{Ru}(\text{en})_3]\text{Br}_3$, (d) $[\text{Mo}(\text{EDTA})]\text{ClO}_4$, (e) $\text{K}_3[\text{ReCl}_6]$.

24.42 Escriba el número de electrones d asociados con el ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos: (a) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, (c) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, (d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{ClO}_4$, (e) $[\text{Sr}(\text{EDTA})]^{2-}$.

24.43 Para cada uno de los siguientes metales, escriba la configuración electrónica del átomo y su ion $2+$: (a) Mn, (b) Ru, (c) Rh. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales d de un complejo octaédrico y muestre la ubicación de los electrones d para cada ion $2+$, asumiendo un complejo de campo fuerte. ¿Cuántos electrones no apareados hay en cada caso?

24.44 Para cada uno de los siguientes metales, escriba la configuración electrónica del átomo y su ion $3+$: (a) Ru, (b) Mo, (c) Co. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales d de un complejo octaédrico y muestre la ubicación de los electrones d para cada ion $3+$, asumiendo un complejo de campo débil. ¿Cuántos electrones no apareados existen en cada caso?

24.45 Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones d para cada uno de los siguientes: (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (cuatro electrones no apareados), (b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (espín alto), (c) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (espín bajo), (d) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (espín bajo), (e) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, (f) $[\text{NiF}_6]^{4-}$.

24.46 Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones para los siguientes complejos: (a) $[\text{VCl}_6]^{3-}$, (b) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (un complejo de espín alto), (c) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (un complejo de espín bajo), (d) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico), (e) $[\text{PtBr}_6]^{2-}$, (f) $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{2+}$.

24.47 El complejo $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ contiene cinco electrones no apareados. Esquematice el diagrama de niveles de energía para los orbitales d , e indique la ubicación de los electrones para este ion complejo. ¿El ion es un complejo de espín alto o espín bajo?

24.48 El ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tiene un electrón no apareado, mientras que el $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ tiene cinco electrones no apareados. A partir de estos resultados, ¿qué puede concluir respecto a si cada compuesto tiene un espín alto o un espín bajo?, ¿qué puede decir acerca de la ubicación del NCS^- en la serie espectroquímica?

EJERCICIOS ADICIONALES

24.49 De acuerdo con los valores de la conductancia molar para la serie de los complejos de platino(IV), que aparecen a continuación, escriba la fórmula para cada complejo con el fin de mostrar cuáles ligandos se encuentran en la esfera de coordinación del metal. Como ejemplo, las conductancias molares de NaCl y BaCl_2 0.050 M son de 107 ohm^{-1} y 197 ohm^{-1} , respectivamente.

Complejo	Conductancia molar (ohm^{-1}) ^a de disolución 0.050 M
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$	523
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$	228
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$	97
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	0
$\text{KPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5$	108

^aEl ohm es la unidad de resistencia; la conductancia es la inversa de la resistencia.

24.50 (a) Un compuesto con la fórmula $\text{RuCl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ se disuelve en agua y forma una disolución que es aproximadamente del mismo color que el sólido. Inmediatamente después de formada la disolución, la adición de $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ en exceso forma 2 mol de AgCl sólido por mol de complejo. Escriba la fórmula para el compuesto y muestre cuáles ligandos tienen más probabilidad de estar presentes en la esfera de coordinación. (b) Después de que una disolución de $\text{RuCl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ estuvo en reposo por cerca de un año, la adición de $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ precipita 3 mol de AgCl por mol de complejo. ¿Qué ha ocurrido en el tiempo transcurrido?

24.51 Dibuje la estructura del complejo en cada uno de los siguientes compuestos:

- (a) $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$
(b) $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$

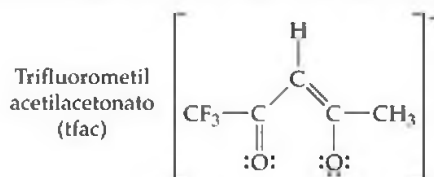
- (c) $\text{trans-NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
(d) $\text{ds-}[\text{Ru}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$

24.52 (a) Escriba el nombre completo de cada uno de los compuestos del ejercicio 24.51. (b) ¿Será ópticamente activo alguno de los complejos? Explique su respuesta.

24.53 La molécula *dimetilfosfinoetano* $[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ que se abrevia como *dmpe* se utiliza como ligando para algunos complejos que funcionan como catalizadores. Un complejo que contiene este ligando es $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dmpe})$. (a) Dibuje la estructura de Lewis para el *dmpe* y compárelo con la etilendiamina como un ligando coordinado. (b) ¿Cuál es el estado de oxidación del Mo en $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CO})_2(\text{dmpe})]^{2-}$? (c) Esquematice la estructura del ion $[\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CO})_2(\text{dmpe})]^{2-}$, incluyendo todos los isómeros posibles.

24.54 Aunque la configuración *cis* se conoce como $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$, no se conoce forma *trans* alguna. (a) Explique por qué el compuesto *trans* no es posible. (b) Sugiera el tipo de ligando necesario para formar una coordinación *trans*-bidentada hacia un átomo metálico.

[24.55] El ion acetilacetona forma complejos muy estables con muchos iones metálicos. Actúa como un ligando bidentado y se coordina con el metal en dos posiciones adyacentes. Suponga que uno de los grupos CH_3 del ligando se reemplaza por un grupo CF_3 , como aparece a continuación,



Esquematice todos los isómeros posibles para el complejo con los tres ligandos (fac en el cobalto(III) (puede utilizar el símbolo $\bullet$ $\circ$ para representar el ligando).

- 24.56** Escriba afirmaciones breves acerca de la relevancia de los siguientes complejos en los sistemas vivos. (a) la hemoglobina, (b) dorofilas, (c) sideróforos.

- 24.57** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para representar las siguientes observaciones (en algunos casos el complejo involucrado se ha discutido previamente en el libro). (a) El cloruro de plata sólido se disuelve en un exceso de amoníaco acuoso. (b) El complejo verde $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, en tratamiento con agua por un largo periodo, lo convierte en un complejo café-naranja. La reacción de AgNO_3 con una disolución del producto precipita 3 mol de AgCl por mol de Cr presente (escriba dos ecuaciones químicas). (c) Cuando una disolución de NaOH se adiciona a una disolución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, se forma un precipitado. La adición de una disolución de NaOH en exceso provoca la disolución del precipitado (escriba dos ecuaciones químicas). (d) Una disolución rosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ se torna azul intenso con la adición de ácido clorhídrico concentrado.

- 24.58** Algunos complejos metálicos tienen un número de coordinación igual a 5. Dicho complejo es el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, el cual adopta una geometría *bipiramidal trigonal* (vea la figura 9.8). (a) Escriba el nombre para el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, con el uso de las reglas de nomenclatura de los compuestos coordinados. (b) ¿Cuál es el estado de oxidación de Fe en este compuesto? (c) Suponga que uno de los ligandos CO se reemplaza con un ligando CN^- y forma $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]^-$. ¿Cuántos isómeros geométricos predeciría que tenga este complejo?

- 24.59** ¿Cuál de los siguientes objetos es quiral? (a) el zapato izquierdo, (b) una rebanada de pan, (c) un clavo de madera, (d) un modelo molecular de $\text{Zn}(\text{en})\text{Cl}_2$, (e) un típico club de golf.

- 24.60** Ambos complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{VF}_6]^{3-}$ son conocidos. (a) Dibuje el diagrama de niveles de energía del orbital d para los complejos octaédricos de $\text{V}(\text{III})$. (b) ¿A qué se deben los colores de estos compuestos? (c) ¿Cuál de estos dos complejos es de esperar que absorba luz de mayor energía? Explique su respuesta.

- [24.61]** Una de las especies más famosas en la química de coordinación es el complejo Creutz-Taube,



Se llama así en honor a los dos científicos que lo descubrieron y que estudiaron en un principio sus propiedades. El ligando central es la pirazina, un anillo plano de seis miembros con nitrógeno en lados opuestos. (a) ¿De qué manera puede explicar el hecho de que el complejo, el cual sólo tiene ligandos neutros, tiene un número de carga general impar? (b) El metal tiene una configuración de espín bajo en ambos casos. Si se asume una coordinación octaédrica, dibuje el diagrama de niveles de energía del orbital d para cada metal. (c) En muchos experimentos los dos iones metálicos aparentan estar en estados exactamente equivalentes. ¿Podría pensar en una razón por la que al parecer sucede lo anterior y reconocer que los electrones se mueven muy rápido comparados con el núcleo?

- 24.62** Las disoluciones de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ambos octaédricos) y $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico) tienen color. Uno es rosa, uno es azul y el otro es amarillo. De acuerdo con la

serie espectroquímica y recordando que el desdoblamiento de energía en complejos tetraédricos es por lo general mucho menor que en los octaédricos, asigne un color a cada complejo.

- 24.63** La oxihemoglobina con un enlace de O_2 al hierro, es un complejo de $\text{Fe}(\text{II})$ de espín bajo; la desoxihemoglobina, sin la molécula de O_2 , es un complejo de espín alto. (a) Si se asume que el ambiente de coordinación respecto al metal es octaédrico, ¿cuántos electrones no apareados están centrados en el ion metálico en cada caso? (b) ¿Cuál ligando está coordinado al hierro en lugar de O_2 en la desoxihemoglobina? (c) Explique de manera general por qué las dos formas de la hemoglobina tienen diferentes colores (la hemoglobina es roja, mientras que la desoxihemoglobina tiene un color azulado). (d) Una exposición de 15 minutos al aire que contiene 400 ppm de CO originan cerca del 10% de la hemoglobina en la sangre para convertirse en monóxido de carbono complejo, llamado carboxihemoglobina. ¿Qué sugiere esto respecto a las constantes de equilibrio para el enlace de monóxido de carbono y O_2 a la hemoglobina?

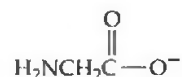
- [24.64]** Considere los aniones tetraédricos VO_4^{3-} (ion ortovanadato), CrO_4^{2-} (ion cromato) y MnO_4^- (ion permanganato). (a) Estos aniones son *isoelectrónicos*. ¿Qué significa este enunciado? (b) ¿Podría esperar que estos aniones presenten transiciones $d-d$? Explique su respuesta. (c) Como mencionamos en "Un panorama detallado" acerca del color de transferencia de carga, el color violeta de MnO_4^- se debe a la transición de *transferencia de carga ligando a metal* (TCLM). ¿Qué significa este término? (d) La transición TCLM en el MnO_4^- ocurre a una longitud de onda de 565 nm. El ion CrO_4^{2-} es amarillo. ¿Es la longitud de onda de la transición TCLM para el cromo más grande o más pequeña que aquella para el MnO_4^- ? Explique su respuesta. (e) El ion VO_4^{3-} es incoloro. ¿Es consistente esta observación con las longitudes de onda de las transiciones TCLM en MnO_4^- y CrO_4^{2-} ?

- [24.65]** El color rojo del rubí se debe a la presencia de iones $\text{Cr}(\text{III})$ en sitios octaédricos de la red empaquetada compacta del óxido de Al_2O_3 . Dibuje el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para el $\text{Cr}(\text{III})$ en este ambiente. Suponga que el cristal rubí está sujeto a alta presión. ¿Qué puede predecir para la variación en la longitud de onda de la absorción del rubí como una función de la presión? Explique su respuesta.

- 24.66** En 2001, químicos en SUNY-Stony Brook tuvieron éxito al sintetizar el complejo *trans*- $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CO})_2]^{2-}$, el cual podría ser un modelo de los complejos que pudiera haber tenido una función importante en el origen de la vida. (a) Esquematice la estructura del complejo. (b) El complejo se obtuvo como una sal de sodio. Escriba el nombre completo de esta sal. (c) ¿Cuál es el estado de oxidación del Fe en este complejo?, ¿cuántos electrones d están asociados con el Fe en este complejo? (d) ¿Espera que este complejo sea de espín alto o de espín bajo? Explique su respuesta.

- [24.67]** Cuando Alfred Werner desarrollaba el campo de la química de coordinación, algunos argumentaban que la actividad óptica que observó en los complejos quirales que había preparado se debía a la presencia de átomos de carbono en la molécula. Para desmentir este argumento, Werner sintetizó un complejo quiral de cobalto que no tenía átomos de carbono dentro de él y fue capaz de resolverlo en sus enantiómeros. Diseñe un complejo de cobalto(III) que sea quiral si es posible sintetizarlo y que no contenga átomos de carbono (podría no ser posible sintetizar el complejo que diseñó, pero no se preocupe por eso por ahora).

- [24.68] Hablando en general, para un metal y un ligando dados, la estabilidad de un compuesto de coordinación es mayor para el metal en el estado de oxidación +3 que en +2. Además, para un ligando dado los complejos de los iones metálicos bivalentes de la primera serie de transición tienden a aumentar su estabilidad en el orden $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$. Explique de qué manera estas dos observaciones son consistentes entre sí y además con una imagen de campo cristalino de compuestos de coordinación.
- 24.69 Existen muchos iones metálicos traza en el flujo sanguíneo como complejos con aminoácidos o péptidos pequeños. El anión del aminoácido glicina, cuyo símbolo es *gli*, es capaz de actuar como un ligando bidentado, coordinándose con el metal a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno.

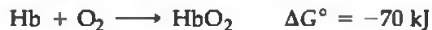


- ¿Cuántos isómeros son posibles para (a) $[\text{Zn}(\text{gli})_2]$ (tetraédrico), (b) $[\text{Pt}(\text{gli})_2]$ (cuadrado plano), (c) $[\text{Co}(\text{gli})_3]$ (octaédrico)? Esquematice todos los isómeros posibles. Utilice N  O para representar el ligando.
- [24.70] Suponga que un ion de un metal de transición estaba en una red en la que estaba en contacto con dos aniones cercanos, localizados en lados opuestos del metal. Esquematice el desdoblamiento de los orbitales *d* del metal que resultan de dicho campo cristalino. Si asume un campo fuerte, ¿cuántos electrones no apareados esperaría para un ion metálico con seis electrones *d*? (Sugerencia: considere como eje lineal el eje *z*).

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 24.71 Los elementos metálicos son componentes esenciales de muchas enzimas importantes que funcionan dentro de nuestro cuerpo. La *anhidrasa carbónica*, la cual contiene Zn^{2+} , es responsable de interconvertir rápido el CO_2 disuelto y el ion bicarbonato, HCO_3^- . El zinc en la anhidrasa carbónica está coordinado con tres grupos que contienen nitrógeno y una molécula de agua. La acción de la enzima depende del hecho de que la molécula coordinada de agua es más ácida que las moléculas de disolvente. Explique este hecho en términos de la teoría ácido-base de Lewis (Sección 16.11).
- 24.72 Dos compuestos diferentes tienen la formulación $\text{CoBr}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{NH}_3$. El compuesto A es violeta oscuro, y el compuesto B es rojo-violeta. Cuando el compuesto A se trata con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$, no ocurre reacción alguna, mientras que el compuesto B reacciona con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ para formar un precipitado blanco. Cuando el compuesto A se trata con $\text{BaCl}_2(\text{ac})$, se forma un precipitado blanco, mientras que el compuesto B no reacciona con $\text{BaCl}_2(\text{ac})$. (a) ¿Se encuentra el Co en el mismo estado de oxidación en estos complejos? (b) Explique la reactividad de los compuestos A y B con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ y $\text{BaCl}_2(\text{ac})$. (c) ¿Los compuestos A y B son isómeros uno de otro? Si es así, ¿qué categoría de la figura 24.17 describe mejor la isomería observada para estos complejos? (d) ¿Espera que los compuestos A y B sean electrolitos fuertes, débiles o no electrolitos?
- 24.73 Un complejo de manganeso formado a partir de una disolución que contiene bromuro de potasio y ion oxalato se purifica y se analiza. Éste contiene 10.0% de Mn, 28.6% de potasio, 8.8% de carbono y 29.2% de bromo en masa. El resto del compuesto es oxígeno. Una disolución acuosa del complejo tiene aproximadamente la misma conductividad eléctrica que la disolución equimolar de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Escriba la fórmula del compuesto, utilice corchetes para señalar al manganeso y su esfera de coordinación.
- [24.74] Los valores de E° para dos complejos de hierro en una disolución ácida son los siguientes:
- $$[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}(\text{ac}) \quad E^\circ = 1.12 \text{ V}$$
- $$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{ac}) \quad E^\circ = 0.36 \text{ V}$$
- (a) ¿Qué indican los valores de E° respecto a las estabildades relativas de los complejos Fe(II) y Fe(III) en cada caso? (b) Explique el valor más positivo de E° para el complejo (o-fen). Ambos complejos de Fe(II) tienen espín bajo.
- (Sugerencia: considere las cargas de los ligandos en los dos casos).
- 24.75 En un análisis elemental se encontró que un complejo de paladio formado por una disolución que contiene ion bromuro y piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (un buen donador de par de electrones) contiene 37.6% de bromo, 28.3% de carbono, 6.60% de nitrógeno y 2.37% de hidrógeno en masa. El compuesto es ligeramente soluble en diversos disolventes orgánicos; sus disoluciones en agua o en alcohol no conducen la electricidad. Se descubre de manera experimental que tiene un momento dipolar igual a cero. Escriba la fórmula química e indique su estructura probable.
- 24.76 (a) En estudios recientes se observó que cuando el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ se coloca en agua, la conductividad eléctrica de una disolución 0.05 *M* cambia de un valor inicial de 191 ohm^{-1} a un valor final de 374 ohm^{-1} en un periodo de una hora o más. Sugiera una explicación para los resultados observados. (Vea el ejercicio 24.49 para consultar datos comparativos). (b) Escriba una ecuación química balanceada para describir la reacción. (c) Una disolución de 500 mL está compuesta por 3.87 g del complejo. Tan pronto como se forma la disolución, y antes de que ocurra cualquier cambio en la conductividad, se titula una porción de 25.00 mL de la disolución con AgNO_3 0.0100 *M*. ¿Qué volumen de disolución de AgNO_3 espera que se necesite para precipitar el $\text{Br}^-(\text{ac})$ libre? (d) De acuerdo con la respuesta que dio en el inciso (b), ¿qué volumen de disolución de AgNO_3 será necesario para titular una muestra de 25.00 mL recién preparada de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ después de que ocurren todos los cambios de conductividad?
- 24.77 Se determinó la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de agua dura mediante la titulación de una muestra de 0.100 L de agua con una disolución de EDTA^{4-} . El EDTA^{4-} quelata a los dos cationes:
- $$\text{Mg}^{2+} + [\text{EDTA}]^{4-} \longrightarrow [\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$$
- $$\text{Ca}^{2+} + [\text{EDTA}]^{4-} \longrightarrow [\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$$
- Se requiere una disolución de 31.5 mL de $[\text{EDTA}]^{4-}$ 0.0104 *M* para alcanzar el punto final de la titulación. Luego se trató una segunda muestra de 0.100 L con el ion sulfato para precipitar Ca^{2+} como sulfato de calcio. Después se tituló el Mg^{2+} con 18.7 mL de $[\text{EDTA}]^{4-}$ 0.0104 *M*. Calcule las concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} en el agua dura en mg/L.

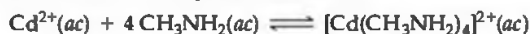
- 24.78 El monóxido de carbono es tóxico debido a que se une de manera más fuerte con el hierro en la hemoglobina (Hb) que con el O_2 , como se indica en estos cambios aproximados de energía libre estándar en la sangre:



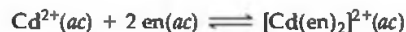
Mediante estos datos, estime la constante de equilibrio a 298 K para el equilibrio



- [24.79] La molécula de *metilamina* (CH_3NH_2) puede actuar como un ligando monodentado. Las siguientes son reacciones de equilibrio y los datos termodinámicos a 298 K para las reacciones de metilamina y en con $Cd^{2+}(ac)$:

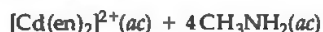


$$\Delta H^\circ = -57.3 \text{ kJ}; \quad \Delta S^\circ = -67.3 \text{ J/K}; \quad \Delta G^\circ = -37.2 \text{ kJ}$$

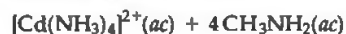


$$\Delta H^\circ = -56.5 \text{ kJ}; \quad \Delta S^\circ = +14.1 \text{ J/K}; \quad \Delta G^\circ = -60.7 \text{ kJ}$$

(a) Calcule ΔG° y la constante de equilibrio K para la siguiente reacción de *intercambio de ligandos*:



(b) De acuerdo con el valor de K en el inciso (a), ¿qué podría concluir respecto a esta reacción? ¿Qué concepto se demuestra? (c) Determine las magnitudes de las contribuciones (ΔH°) entálpica y ($-T\Delta S^\circ$) entrópica para ΔG° para la reacción de intercambio de ligandos. Explique las magnitudes relativas. (d) De acuerdo con la información de este ejercicio y en el recuadro "Un panorama detallado" respecto al efecto quelato, prediga el signo de ΔH° para la siguiente reacción hipotética:



- 24.80 El valor de Δ para el complejo $[CrF_6]^{3-}$ es 182 kJ/mol. Calcule la longitud de onda esperada de la absorción que corresponde a la promoción de un electrón de un conjunto de orbitales d de menor energía hacia uno de mayor energía en este complejo. ¿El complejo podría absorber en el intervalo visible? (Es posible que necesite revisar el Ejercicio resuelto 6.3; recuerde dividir entre el número de Avogadro).

- [24.81] Un electrodo de Cu se sumerge en una disolución de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 1.00 M y NH_3 1.00 M. Cuando el cátodo es un electrodo de hidrógeno estándar, la fem de la celda es de +0.08 V, ¿cuál es la constante de formación del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

- [24.82] El complejo $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ experimenta reacciones de sustitución con diversos ligandos, en las que se reemplaza la molécula de agua por el ligando.



A continuación aparecen las constantes de velocidad para varios ligandos:

Ligando, L	$k (M^{-1}s^{-1})$
Piridina	6.3×10^3
SCN^-	2.7×10^2
CH_3CN	3.0×10

(a) Un posible mecanismo para esta reacción de sustitución es que la molécula de agua se disocie del complejo en la etapa determinante de velocidad y entonces el ligando L llene el espacio en una segunda etapa rápida. Otro segundo mecanismo posible es que L se aproxime al complejo y comience a formar un nuevo enlace con el metal, y desplace la molécula de agua, todo en una sola etapa concertada. ¿Cuál de estos dos mecanismos es más consistente con los datos? Explique su respuesta. (b) ¿Qué sugieren los resultados con respecto a las basicidades relativas de los tres ligandos hacia el Ru(III)? (c) Asumiendo que los complejos son de espín bajo, ¿cuántos electrones no apareados existen en cada uno?

LA QUÍMICA DE LA VIDA:
QUÍMICA ORGÁNICA
Y BIOLÓGICA

UNA ADVERTENCIA EN LOS ENVASES DE REFRESCOS DE DIETA alerta a quienes padecen de fenilketonuria sobre la presencia de fenilalanina en la bebida.

A CONTINUACIÓN...

- 25.1 Algunas características generales de las moléculas orgánicas**
Comenzaremos con un breve repaso de las estructuras y reactividades de los compuestos orgánicos.
- 25.2 Introducción a los hidrocarburos**
Consideraremos los *hidrocarburos*, compuestos que sólo contienen C y H.
- 25.3 Alcanos, alquenos y alquinos**
Estudiaremos después tres tipos de hidrocarburos: aquellos en los que todos los enlaces son sencillos se conocen como *alcanos*; los que tienen uno o más enlaces $C=C$ se llaman *alquenos*; y aquellos que tienen uno o más enlaces $C\equiv C$ se conocen como *alquinos*. Los hidrocarburos *aromáticos* tienen al menos un anillo plano con electrones π deslocalizados. Una razón por la que hay una enorme cantidad de compuestos orgánicos es la existencia de *isómeros*, compuestos con composiciones idénticas cuyas moléculas tienen estructuras diferentes.
- 25.4 Grupos orgánicos funcionales**
Veremos que un principio de organización central de la química orgánica es el *grupo funcional*, un grupo de átomos en el que ocurre la mayoría de las reacciones químicas del compuesto. Describiremos a los grupos orgánicos funcionales comunes que incluyen átomos de oxígeno y nitrógeno.
- 25.5 Quiralidad en química orgánica**
Aprenderemos que los compuestos con imágenes especulares que no se superponen son *quirales*. La quiralidad desempeña funciones muy importantes en la química orgánica y biológica.
- 25.6 Introducción a la bioquímica**
Aquí presentaremos la química de los organismos vivos, conocida como *bioquímica*, *química biológica* o *biología química*. Algunos tipos importantes de compuestos que están presentes en los sistemas vivos son las *proteínas*, *carbohidratos*, *lípidos* y *ácidos nucleicos*.
- 25.7 Proteínas**
Aprenderemos que las proteínas son polímeros de *aminoácidos* unidos mediante enlaces *amida* (también conocidos como enlaces *peptídicos*). Las proteínas se utilizan en el soporte estructural (músculos, cartílagos), en el transporte molecular (hemoglobina, la cual transporta el oxígeno en la sangre) y en las enzimas (proteínas que catalizan muchas reacciones metabólicas).
- 25.8 Carbohidratos**
Observamos que los carbohidratos son azúcares y polímeros de azúcares que los organismos utilizan principalmente como combustible (glucosa) o en el caso de las plantas como soporte estructural (celulosa).
- 25.9 Lípidos**
Veremos que los lípidos son un tipo amplio de moléculas que los organismos utilizan sobre todo para almacenar energía (grasas, aceites).
- 25.10 Ácidos nucleicos**
Por último aprenderemos que los ácidos nucleicos son polímeros de nucleótidos que contienen la información genética de un organismo. El *ácido desoxirribonucleico* (ADN) y el *ácido ribonucleico* (ARN) son polímeros compuestos por *nucleótidos*.

MUCHOS ENVASES DE REFRESCOS DIETÉTICOS PORTAN LA ADVERTENCIA “FENILCETONÚRICOS: CONTIENE FENILALANINA”. La fenilalanina es uno de los aminoácidos esenciales, lo que significa que debemos incluirla en nuestra dieta para sobrevivir. Sin embargo, aproximadamente en uno de 10,000 a 20,000

nacimientos de personas caucásicas o asiáticas, una enzima que convierte la fenilalanina en otro aminoácido, la tirosina, es casi o totalmente deficiente debido a un defecto genético. El resultado es que la fenilalanina se acumula en la sangre y en los tejidos del cuerpo. La enfermedad que se produce se conoce como *fenilcetonuria* (PKU, por sus siglas en inglés), la cual ocasiona retraso mental y convulsiones. En la actualidad se les hace una prueba de rutina a los recién nacidos para detectar la PKU, aproximadamente a los tres días de nacidos. La enfermedad puede controlarse por medio de una dieta que proporcione tan sólo la cantidad suficiente de fenilalanina para una nutrición adecuada, sin exceder el límite. Por lo tanto, el gobierno de Estados Unidos exige advertencias en los envases de las bebidas dietéticas.

Aunque los sistemas biológicos son extremadamente complejos, están sin embargo formados por moléculas de tamaño muy moderado, que se juntan en la naturaleza para formar una gran cantidad de estructuras complejas en interacción. El ejemplo de la fenilalanina y la PKU ilustra el punto de que para comprender la biología, debemos comprender el comportamiento químico de las moléculas de baja masa molar. Este capítulo trata sobre las moléculas compuestas principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno que son la base tanto de la química orgánica como de la biológica.

El carbono elemental forma un gran número de compuestos. Se conocen más de 16 millones de compuestos que contienen carbono. Los químicos sintetizan cada año miles de nuevos compuestos de los cuales el 90% contiene carbono. El estudio de los compuestos de carbono constituye una rama separada de la química conocida como **química orgánica**. Este término surgió por la creencia que se tenía en el siglo XVIII de que sólo los sistemas vivos podían formar compuestos orgánicos. El químico alemán Friedrich Wöhler desmintió esta idea en 1828, cuando sintetizó urea (H_2NCONH_2), una sustancia orgánica que se encuentra en la orina de los mamíferos, al calentar cianato de amonio (NH_4OCN), una sustancia inorgánica.

Al estudio de la química de las especies vivas se le conoce como *química biológica*, *biología química* o *bioquímica*. En este último capítulo presentamos un panorama general de algunos aspectos elementales de la química orgánica y la bioquímica. Muchos de ustedes estudiarán con más detalle estos temas en otros cursos dedicados por completo a éstos. A medida que lea el siguiente material, observará que en capítulos anteriores mencionamos muchos de los conceptos importantes para comprender los fundamentos de la química orgánica y la bioquímica.

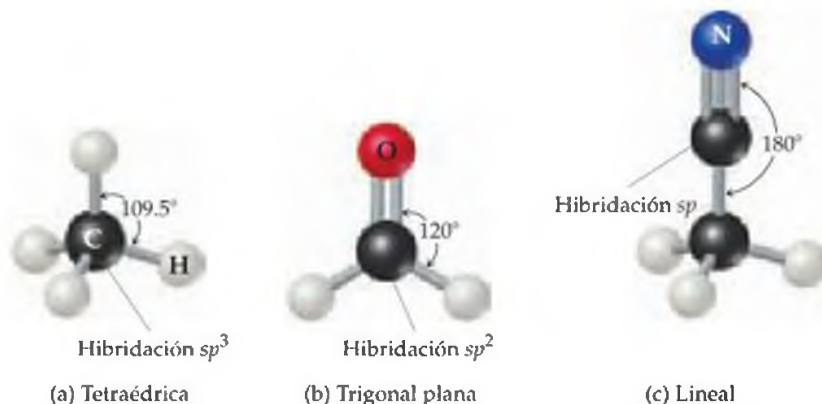
25.1 ALGUNAS CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

¿Qué tiene de especial el carbono que da origen a una enorme variedad de compuestos y que le permite desempeñar funciones cruciales en la biología y en la sociedad? Consideremos algunas características generales de las moléculas orgánicas y, conforme lo hagamos, repasemos algunos de los principios que aprendimos en capítulos anteriores.

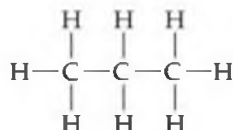
Estructura de las moléculas orgánicas

Las estructuras tridimensionales de las moléculas orgánicas y bioquímicas desempeñan una función esencial cuando se trata de determinar su comportamiento físico y químico. Debido a que el carbono tiene cuatro electrones de valencia ($[\text{He}]2s^2 2p^2$), forma cuatro enlaces en casi todos sus compuestos. Cuando los cuatro enlaces son sencillos, los pares de electrones se distribuyen en un arreglo tetraédrico. ∞ (Sección 9.2) En el modelo de hibridación, los orbitales $2s$ y $2p$ del carbono forman una hibridación sp^3 . ∞ (Sección 9.5) Cuando hay un enlace doble, el arreglo es trigonal plano (hibridación sp^2). En el caso de un enlace triple, el arreglo es lineal (hibridación sp). La figura 25.1 $\blacktriangledown$ muestra algunos ejemplos.

► **Figura 25.1 Geometías del carbono.** Estos modelos moleculares muestran las tres geometías comunes alrededor del carbono: (a) la tetraédrica en el metano (CH_4), en donde el carbono está enlazado a otros cuatro átomos; (b) la trigonal plana en el formaldehído (CH_2O), en donde el carbono está enlazado a otros tres átomos, y (c) la lineal en el acetonitrilo (CH_3CN), en donde el carbono superior está enlazado a dos átomos.



Los enlaces C—H se presentan en casi todas las moléculas orgánicas. Debido a que la capa de valencia del H puede contener sólo dos electrones, el hidrógeno forma sólo un enlace covalente. Como resultado, los átomos de hidrógeno siempre se localizan en la superficie de las moléculas orgánicas, como en el caso de la molécula de propano:



Los enlaces C—C forman la columna vertebral, o esqueleto, de la molécula, mientras que los átomos de H se encuentran en la superficie, o “piel”, de la molécula.

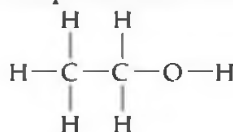
El arreglo de los enlaces en torno de los átomos individuales es importante para determinar la forma molecular general. A su vez, las formas generales de las moléculas orgánicas y bioquímicas son importantes para determinar cómo reaccionarán con otras moléculas y qué tan rápido. También determinan propiedades físicas importantes.

Estabilidad de las sustancias orgánicas

En la sección 8.8 aprendimos sobre las fuerzas promedio de varios enlaces químicos, incluyendo aquellos que son característicos de las moléculas orgánicas como C—H, C—C, C—N, C—O y C=O. El carbono forma enlaces fuertes con una variedad de elementos, en especial con H, O, N y los halógenos. El carbono también tiene una capacidad excepcional de enlazarse con él mismo para formar una variedad de moléculas con cadenas o anillos de átomos de carbono. Como vimos en el capítulo 8, los enlaces dobles en general son más fuertes que los enlaces sencillos, y los enlaces triples son más fuertes que los enlaces dobles. El aumento de la fuerza de enlace con el orden del enlace se ve acompañado por un acortamiento del enlace; por lo tanto, las longitudes del enlace carbono-carbono disminuyen en el orden $\text{C—C} > \text{C}=\text{C} > \text{C}\equiv\text{C}$.

A partir de las mediciones calorimétricas sabemos que la reacción de una sustancia orgánica sencilla como el metano (CH_4) con oxígeno es altamente exotérmica. [\(Secciones 5.6, 5.7 y 5.8\)](#) De hecho, la combustión del metano (gas natural) mantiene calientes a muchos hogares durante los meses de invierno. Aunque las reacciones de la mayoría de los compuestos orgánicos con oxígeno son exotérmicas, un gran número de ellas son estables de manera indefinida a temperatura ambiente en presencia del aire, debido a que la energía de activación necesaria para la combustión es grande.

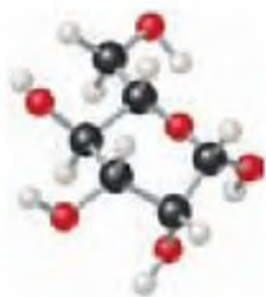
La mayoría de las reacciones con barreras de activación bajas o moderadas comienzan cuando una región de alta densidad electrónica en una molécula encuentra una región de baja densidad electrónica en otra molécula. Las regiones de alta densidad electrónica pueden deberse a la presencia de un enlace múltiple o al átomo más electronegativo de un enlace polar. Debido a su fuerza y a la falta de polaridad, los enlaces sencillos C—C son muy poco reactivos. Los enlaces C—H también son muy poco reactivos por las mismas razones. El enlace C—H es casi no polar debido a que las electronegatividades del C (2.5) y del H (2.1) son muy parecidas. Para comprender mejor las implicaciones de estos hechos, considere al etanol:



Las diferencias en los valores de electronegatividad del C (2.5) y el O (3.5), y del O y el H (2.1) indican que los enlaces C—O y O—H son bastante polares. Por lo tanto, las reacciones químicas del etanol involucran estos enlaces. Un grupo de átomos como los del grupo C—O—H, el cual determina cómo funciona o reacciona una molécula orgánica, se conoce como **grupo funcional**. El grupo funcional es el centro de la reactividad de una molécula orgánica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de estos tipos de enlace es más probable que sea el centro de una reacción química: $\text{C}=\text{N}$, C—C o C—H ?

Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$)Ion estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$)

▲ **Figura 25.2 Moléculas orgánicas solubles en agua.** (a) Glucosa ($C_6H_{12}O_6$), un azúcar sencillo; (b) ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), conocido como vitamina C; (c) ion estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$), un ion que funciona como surfactante (para que esta ilustración entrara en el espacio asignado, la escala a la que se dibuja la molécula del surfactante es distinta a la utilizada para las moléculas de glucosa y de ácido ascórbico).

Solubilidad y propiedades ácido-base de sustancias orgánicas

En la mayoría de las sustancias orgánicas, los enlaces que predominan más son los carbono-carbono y carbono-hidrógeno, los cuales son poco polares. Por esta razón, la polaridad general de las moléculas orgánicas con frecuencia es baja. Por lo general son solubles en disolventes no polares y no muy solubles en agua. ∞ (Sección 13.3) Las moléculas que son solubles en disolventes polares como el agua son aquellas que tienen grupos polares en la superficie de la molécula, como el que se encuentra en la glucosa [Figura 25.2(a) ◀] o en el ácido ascórbico [vitamina C, Figura 25.2(b)]. Las moléculas orgánicas surfactantes tienen una parte larga no polar que se extiende en un medio no polar y un “grupo líder” polar, iónico que se extiende en un medio polar, como el agua [Figura 25.2(c)]. ∞ (Sección 13.6) Este tipo de estructura se encuentra en muchas sustancias de importancia bioquímica, así como en los jabones y detergentes.

Muchas sustancias orgánicas contienen grupos ácidos o básicos. Las sustancias ácidas más importantes son los ácidos carboxílicos, los cuales tienen el grupo funcional $-\text{COOH}$. ∞ (Sección 4.3 y Sección 16.10) Las sustancias básicas más importantes son las aminas, las cuales contienen grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ o $-\text{NR}_2$, donde R es un grupo orgánico que consiste en alguna combinación de enlaces $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{H}$, como el $-\text{CH}_3$ o el $-\text{C}_2\text{H}_5$. ∞ (Sección 16.7)

Conforme lea este capítulo encontrará muchos conceptos relacionados a información de capítulos previos, muchos de ellos a secciones que acabamos de explicar. *Le aconsejamos que consulte de nuevo la información a la que se hace referencia.* Hacerlo le ayudará en definitiva a mejorar su comprensión y apreciación sobre la química orgánica y la bioquímica.

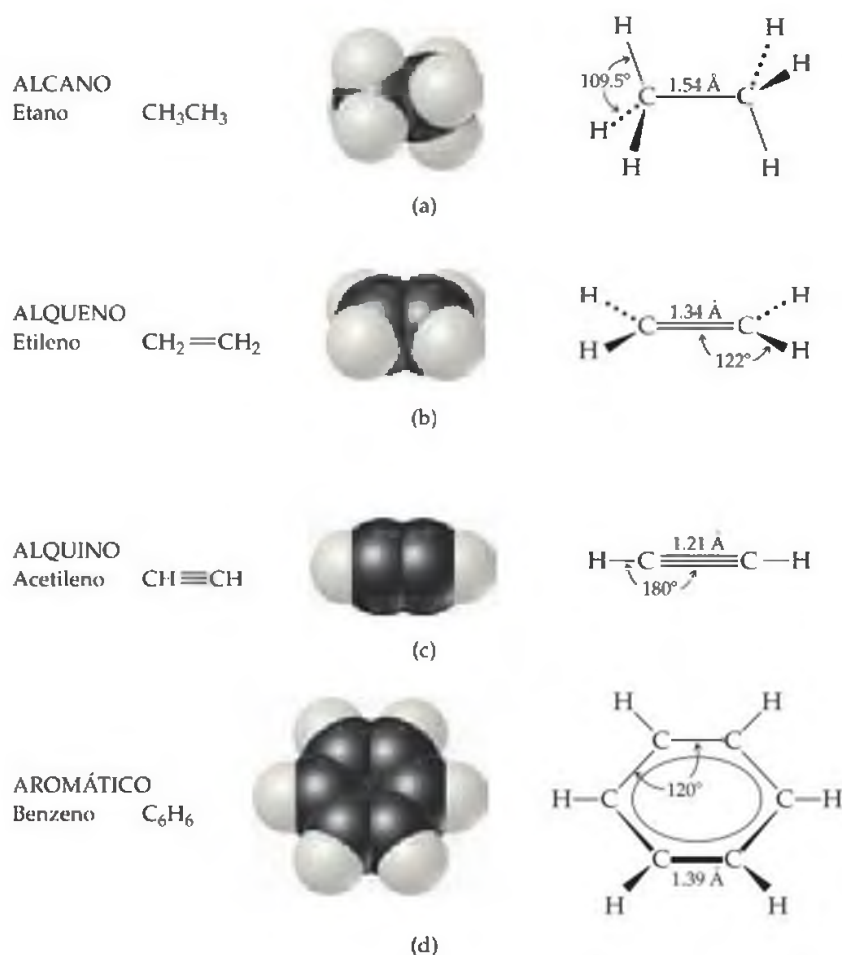
25.2 INTRODUCCIÓN A LOS HIDROCARBUROS

Debido a que los compuestos del carbono son muy numerosos, es conveniente organizarlos en familias que presenten similitudes estructurales. El tipo más sencillo de compuestos orgánicos es el de los *hidrocarburos*, compuestos formados sólo de carbono e hidrógeno. La característica estructural fundamental de los hidrocarburos (y de casi todas las demás sustancias orgánicas) es la presencia de enlaces estables carbono-carbono. El carbono es el único elemento capaz de formar cadenas de átomos estables y extendidas, unidas por medio de enlaces sencillos, dobles o triples.

Los hidrocarburos se dividen en cuatro tipos generales, de acuerdo con el tipo de enlaces carbono-carbono de sus moléculas. La figura 25.3 ► muestra un ejemplo de cada uno de estos tipos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. En estos hidrocarburos, así como en otros compuestos orgánicos, cada átomo de C tiene invariablemente cuatro enlaces (cuatro enlaces sencillos, dos enlaces sencillos y un enlace doble, o un enlace sencillo y un enlace triple).

Los **alcanos** son hidrocarburos que sólo contienen enlaces sencillos, como en el caso del etano (C_2H_6). Como los alcanos contienen el número más grande posible de átomos de hidrógeno por átomo de carbono, se conocen como *hidrocarburos saturados*. Los **alquenos**, también conocidos como olefinas, son hidrocarburos que contienen al menos un enlace doble $\text{C}=\text{C}$, como en el etileno (C_2H_4). Los **alquinos** contienen al menos un enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$, como en el caso del acetileno (C_2H_2). En los **hidrocarburos aromáticos**, los átomos de carbono se conectan en una estructura plana tipo anillo, unidos tanto por enlaces σ como π entre los átomos de carbono. El benceno (C_6H_6) es el ejemplo más conocido de los hidrocarburos aromáticos. Los alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos se conocen como *hidrocarburos insaturados* (o *no saturados*), debido a que contienen menos átomos de hidrógeno que un alcano con el mismo número de átomos de carbono.

Los miembros de estos tipos diferentes de hidrocarburos presentan distintos comportamientos químicos, como veremos en breve. Sin embargo, sus propiedades físicas son parecidas en muchos aspectos. Como el carbono y el hidrógeno no difieren demasiado en cuanto a electronegatividad se refiere, las moléculas de hidrocarburos son relativamente no polares. Por lo tanto, son prácticamente insolubles en agua, pero se disuelven con facilidad en otros disolventes no polares. Sus puntos



▲ **Figura 25.3** Los cuatro tipos de hidrocarburos. Nombres, fórmulas moleculares y estructuras geométricas de ejemplos de cada tipo de hidrocarburo.

de fusión y de ebullición están determinados por las fuerzas de dispersión de London. Por tanto, los hidrocarburos tienden a volverse menos volátiles conforme aumenta la masa molar. ∞ (Sección 11.2) Como resultado, los hidrocarburos de muy bajo peso molecular, como el C_2H_6 (p.e. = -89°C), son gases a temperatura ambiente; los de peso molecular moderado, como el C_6H_{14} (p.e. = 69°C), son líquidos, y los de alto peso molecular, como el $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ (p.f. = 44°C), son sólidos.

25.3 ALCANOS, ALQUENOS Y ALQUINOS

La tabla 25.1 ▼ menciona varios de los alcanos más sencillos. Muchas de estas sustancias son conocidas porque son de gran uso. El metano es el componente principal del gas natural y se utiliza para calefacción, en estufas de gas y calentadores de agua. El propano es el componente principal del gas embotellado utilizado para calefacción y para cocinar en lugares donde no está disponible el gas natural. El butano se utiliza en encendedores desechables y en las latas de combustible para estufas y linternas para acampar. En la gasolina encontramos alcanos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono por molécula.

Las fórmulas de los alcanos que aparecen en la tabla 25.1 están escritas en una notación que se conoce como *fórmulas estructurales condensadas*. Esta notación revela la forma en que los átomos se enlazan entre sí, pero no es necesario dibujar todos

TABLA 25.1 ■ Primeros miembros de la serie de alcanos de cadena lineal

Fórmula molecular	Fórmula estructural condensada	Nombre	Punto de ebullición (°C)
CH ₄	CH ₄	Metano	-161
C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	Etano	-89
C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propano	-44
C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butano	-0.5
C ₅ H ₁₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Pentano	36
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Hexano	68
C ₇ H ₁₆	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Heptano	98
C ₈ H ₁₈	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Octano	125
C ₉ H ₂₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Nonano	151
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Decano	174

los enlaces. Por ejemplo, la estructura de Lewis y las fórmulas estructurales condensadas del butano (C₄H₁₀) son



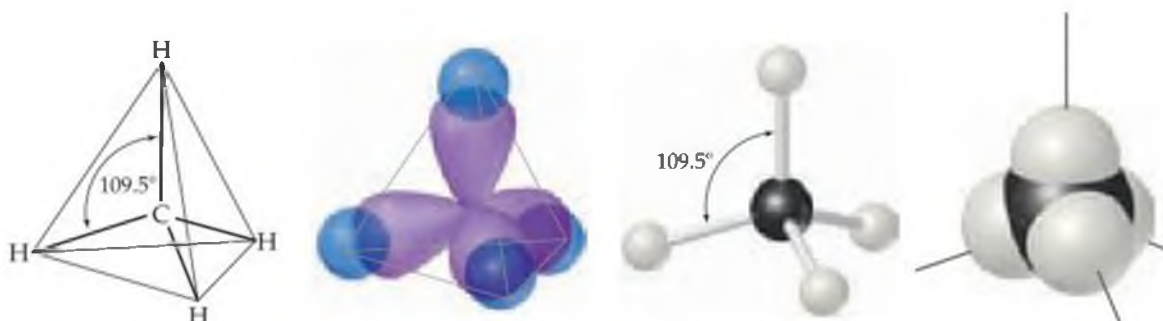
Utilizaremos con frecuencia las estructuras de Lewis o las fórmulas estructurales condensadas para representar los compuestos orgánicos. Observe que cada átomo de carbono en un alcano tiene cuatro enlaces sencillos, mientras que cada átomo de hidrógeno forma un solo enlace. También observe que cada compuesto sucesivo en la serie de la tabla 25.1 tiene una unidad CH₂ adicional.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántos enlaces C—H y C—C se forman en el átomo de carbono de en medio del propano, tabla 25.1?

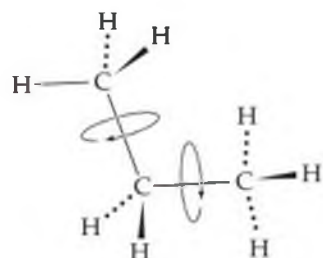
Estructura de los alcanos

Las estructuras de Lewis y las fórmulas estructurales condensadas de los alcanos no nos indican nada sobre las estructuras tridimensionales de estas sustancias. De acuerdo con el modelo RPECV, la geometría alrededor de cada átomo de carbono en un alcano es tetraédrica; es decir, los cuatro grupos unidos a cada carbono se localizan en los vértices de un tetraedro. ∞ (Sección 9.2) Las estructuras tridimensionales pueden representarse como la que se muestra en la figura 25.4 ▼, la cual corresponde al metano. Podríamos describir que en los enlaces participan orbitales del carbono con hibridación *sp*³. ∞ (Sección 9.5)



▲ Figura 25.4 Representaciones de los arreglos tridimensionales de los enlaces en torno al carbono en el metano.

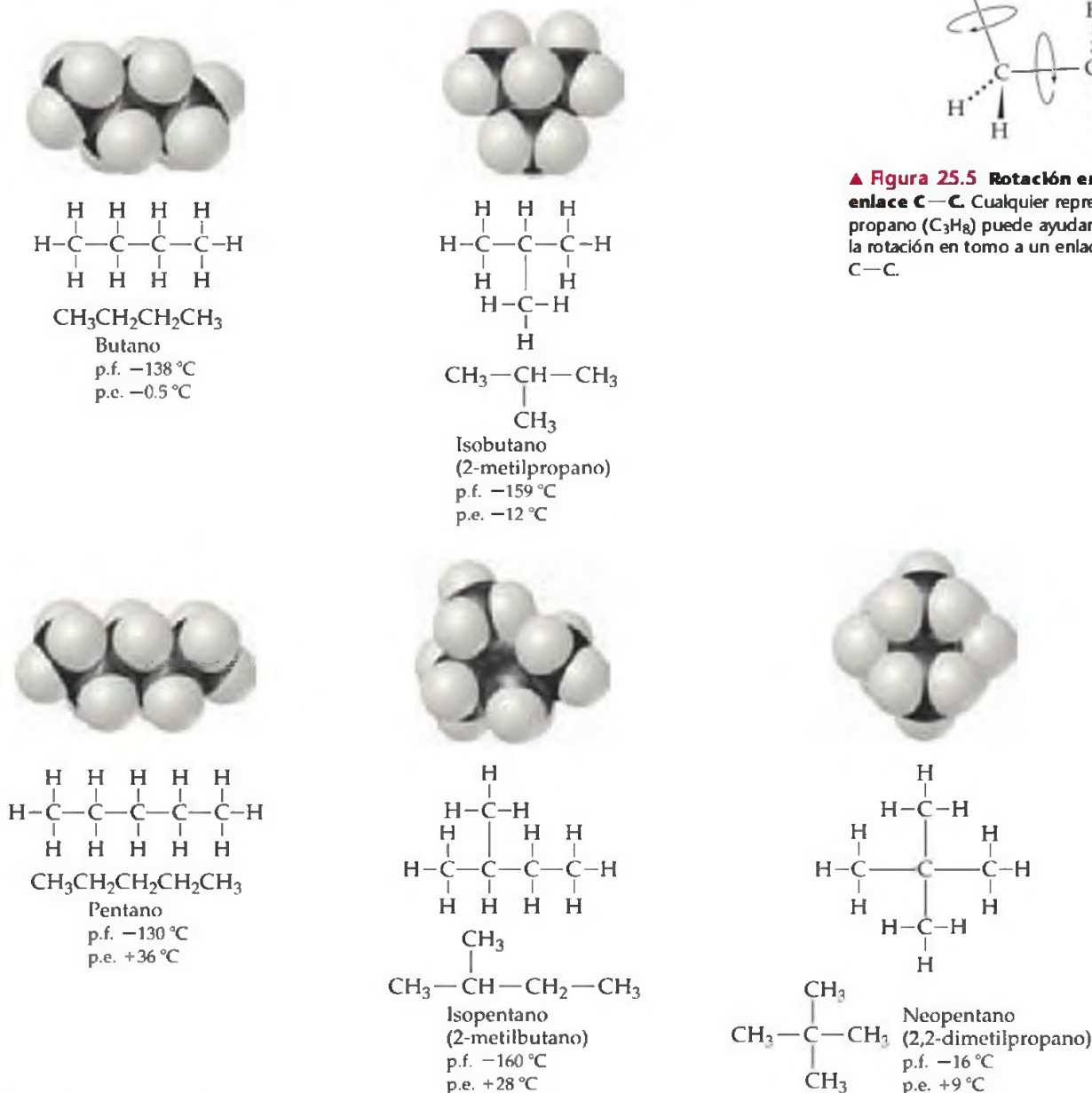
La rotación en torno a un enlace sencillo carbono-carbono es relativamente fácil y tiene lugar con gran rapidez a temperatura ambiente. Para visualizar dicha rotación, imagine que tomamos cualquier grupo metilo de la figura 25.5 ▶, la cual muestra la estructura del propano, y lo giramos con respecto al resto de la estructura. Como un movimiento de este tipo ocurre muy rápido en los alcanos, una molécula de cadena larga de un alcano experimenta constantemente movimientos que ocasionan que cambie su forma, algo parecido a cuando agitamos un trozo de cadena.



▲ **Figura 25.5 Rotación en torno a un enlace C—C.** Cualquier representación del propano (C_3H_8) puede ayudarle a visualizar la rotación en torno a un enlace sencillo C—C.

Isómeros estructurales

Los alcanos mencionados en la tabla 25.1 se conocen como *hidrocarburos de cadena lineal*, debido a que todos los átomos de carbono están unidos en una cadena continua. Los alcanos que consisten en cuatro o más átomos de carbono también pueden formar *cadenas ramificadas* llamadas *hidrocarburos de cadena ramificada*. La figura 25.6 ▼ muestra modelos compactos, fórmulas estructurales completas y fórmulas estructurales condensadas correspondientes a todas las posibles estructuras de



▲ **Figura 25.6 Isómeros de hidrocarburos.** Hay dos isómeros estructurales que tienen la misma fórmula C_4H_{10} : el butano y el isobutano. En el caso de la fórmula C_5H_{12} , hay tres isómeros estructurales: el pentano, el isopentano y el neopentano. En general, el número de isómeros estructurales aumenta conforme aumenta el número de carbonos en el hidrocarburo.

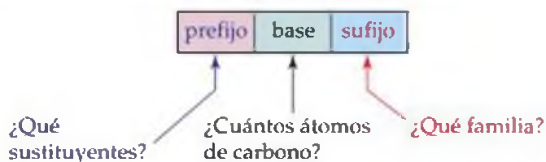
los alcanos que tienen cuatro o cinco átomos de carbono. Hay dos formas en las que cuatro átomos de carbono pueden unirse para formar C_4H_{10} : en una cadena lineal (izquierda) o en una cadena ramificada (derecha). En el caso de los alcanos con cinco átomos de carbono (C_5H_{12}), hay tres diferentes arreglos posibles.

Los compuestos con la misma fórmula molecular pero con diferentes arreglos de enlaces (y por lo tanto diferentes estructuras) se conocen como **isómeros estructurales**. Los isómeros estructurales de un alcano dado difieren ligeramente uno de otro en sus propiedades físicas. Observe los puntos de ebullición y fusión de los isómeros del butano y el pentano, dados en la figura 25.6. El número de isómeros estructurales posibles aumenta rápido con el número de átomos de carbono del alcano. Por ejemplo, hay 18 isómeros posibles que tiene la fórmula molecular C_8H_{18} , y 75 isómeros posibles con la fórmula molecular $C_{10}H_{22}$.

Nomenclatura de los alcanos

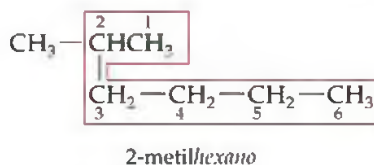
Los primeros nombres dados a los isómeros estructurales que aparecen en la figura 25.6 son los llamados nombres comunes. El isómero en el que un grupo CH_3 se ramifica y sale de la cadena principal se conoce como el isómero *iso-* (por ejemplo, isobutano). Sin embargo, conforme crece el número de isómeros se vuelve imposible encontrar un prefijo adecuado para denotar cada isómero. La necesidad de un medio sistemático para nombrar a los compuestos orgánicos surgió a principios de la historia de la química orgánica. En 1892 una organización llamada Unión Internacional de Química se reunió en Ginebra, Suiza, para formular reglas para nombrar de manera sistemática a las sustancias orgánicas. Desde entonces la tarea de actualizar las reglas para nombrar a los compuestos le corresponde a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés). Los químicos de todo el mundo, sin importar su nacionalidad, se apegan a un sistema común para nombrar a los compuestos.

Los nombres IUPAC para los isómeros del butano y el pentano son los que aparecen entre paréntesis en cada compuesto de la figura 25.6. Estos nombres, así como los de otros compuestos orgánicos, tienen tres partes:



Las siguientes etapas resumen el procedimiento que se sigue para deducir los nombres de los alcanos, los cuales terminan con el sufijo *-ano*. Utilizamos un método similar para escribir los nombres de otros compuestos orgánicos.

1. Encontrar la cadena continua más larga de los átomos de carbono y utilizar el nombre de esta cadena (Tabla 25.1) como el nombre base del compuesto. La cadena más larga tal vez no esté escrita como una línea recta, como vemos en el siguiente ejemplo:



Como este compuesto tiene una cadena de seis átomos de C, se le da el nombre de un hexano sustituido. A los grupos unidos a la cadena principal se les conoce como *sustituyentes*, debido a que ocupan el lugar de un átomo de H en la cadena principal.

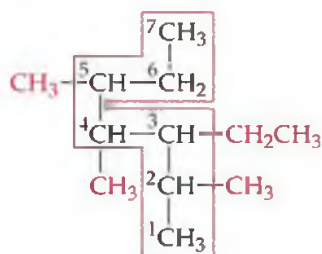
2. Numerar los átomos de carbono de la cadena más larga, comenzando con el extremo de la cadena más cercano a un sustituyente. En nuestro ejemplo numeramos los átomos de C a partir del extremo superior derecho, ya que el sustituyente CH_3 se encuentra en el segundo átomo de C de la cadena; si los numeráramos a partir del extremo inferior derecho, el CH_3 se encontraría en el quinto átomo de C. La cadena se numera a partir del extremo que asigna el número más bajo a la posición del sustituyente.

3. **Nombrar y dar la ubicación de cada grupo sustituyente.** Un grupo sustituyente que se forma eliminando un átomo de H de un alcano se conoce como **grupo alquilo**. Los grupos alquilo se nombran reemplazando la terminación *-ano* del nombre del alcano por *-ilo*. Por ejemplo, el grupo metilo (CH_3) se deriva del metano (CH_4). Asimismo, el grupo etilo (C_2H_5) se deriva del etano (C_2H_6). La tabla 25.2 ► presenta varios grupos alquilo comunes. El nombre 2-metilhexano indica la presencia de un grupo metilo (CH_3) en el segundo átomo de carbono de una cadena de hexano (seis carbonos).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la fórmula química del grupo propilo?

4. **Cuando haya dos o más sustituyentes, mencionarlos en orden alfabético.** Cuando hay dos o más del mismo sustituyente, el número de sustituyentes de ese tipo se indica por medio de un prefijo: *di*-(dos), *tri*-(tres), *tetra*-(cuatro), *penta*-(cinco), y así sucesivamente. Observe cómo se nombra al siguiente compuesto:



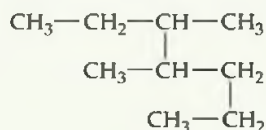
3-etil-2,4,5-trimetilheptano

TABLA 25.2 ■ Fórmulas estructurales condensadas y nombres comunes de varios grupos alquilo

Grupo	Nombre
CH_3 —	Metilo
CH_3CH_2 —	Etilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ —	Propilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —	Butilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}— \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2—\text{C}— \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terButilo

■ EJERCICIO RESUELTO 25.1 | Cómo nombrar a los alcanos

Dé el nombre sistemático del siguiente alcano:

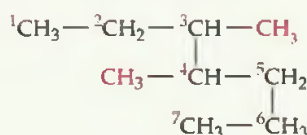


SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la fórmula estructural de un alcano y se nos pide dar su nombre.

Estrategia: Como el hidrocarburo es un alcano, su nombre termina con *-ano*. El nombre del hidrocarburo precursor se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono, como resume la tabla 25.1. Las ramificaciones son grupos alquilo, los cuales se nombran según del número de átomos de C que hay en la ramificación y se ubican contando los átomos de C a lo largo de la cadena continua más larga.

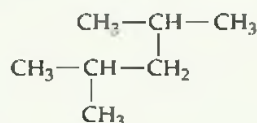
Resolución: La cadena continua más larga de átomos de C se extiende del grupo CH_3 superior izquierdo al grupo CH_3 inferior izquierdo, y tiene siete átomos de C de longitud:



Por lo tanto el compuesto precursor es el heptano. Hay dos grupos CH_3 (metilo) que se ramifican de la cadena principal. Entonces, este compuesto es un dimetilheptano. Para especificar la ubicación de los dos grupos metilo, debemos numerar los átomos de carbono desde el extremo que da el menor número posible de carbonos con cadenas laterales. Esto significa que debemos comenzar la numeración a partir del carbono superior izquierdo. Hay un grupo metilo en el carbono 3 y otro en el carbono 4. Por lo tanto, el compuesto es 3,4-dimetilheptano.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dé el nombre del siguiente alcano:



Respuesta: 2,4-dimetilpentano.

EJERCICIO RESUELTO 25.2 | **Cómo escribir fórmulas estructurales condensadas**

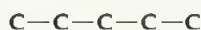
Escriba la fórmula estructural condensada del 3-etil-2-metilpentano.

SOLUCIÓN

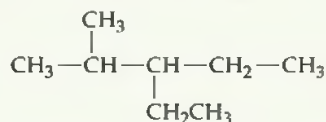
Análisis: Contamos con el nombre sistemático de un hidrocarburo y se nos pide escribir su fórmula estructural.

Estrategia: Como el nombre del compuesto termina en *-ano*, se trata de un alcano, lo que significa que todos los enlaces carbono-carbono son enlaces sencillos. El hidrocarburo precursor es pentano, lo que indica cinco átomos de C (Tabla 25.1). Se especificaron dos grupos alquilo, un grupo etilo (dos átomos de carbono, C_2H_5) y un grupo metilo (un átomo de carbono, CH_3). Contando de izquierda a derecha a lo largo de la cadena de cinco carbonos, el grupo etilo estará unido al tercer átomo de C, y el grupo metilo estará unido al segundo átomo de C.

Resolución: Comenzamos escribiendo una cadena de cinco átomos de C unidos entre sí por enlaces sencillos. Éstos representan el esqueleto de la cadena pentano precursora:



Después colocamos un grupo metilo en el segundo C y un grupo etilo en el tercer átomo de C de la cadena. Luego añadimos hidrógenos a todos los demás átomos de C para formar cuatro enlaces con cada carbono, lo que da la siguiente estructura condensada:



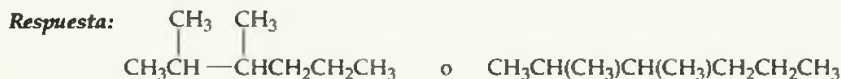
Podemos escribir la fórmula de una forma todavía más concisa de la siguiente manera:



En esta fórmula los grupos alquilo ramificados se indican entre paréntesis.

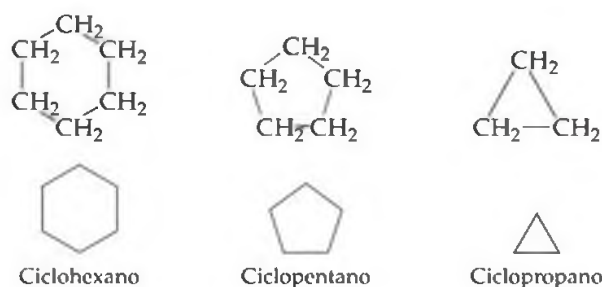
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula estructural condensada del 2,3-dimetilhexano.

**Cicloalcanos**

Los alcanos pueden formar anillos o ciclos. Los alcanos con esta forma de estructura se conocen como **cicloalcanos**. La figura 25.7 ► ilustra algunos cicloalcanos. Las estructuras de los cicloalcanos algunas veces se dibujan como polígonos simples en los cuales cada vértice del polígono representa un grupo CH_2 . Este método de representación es parecido al que se utiliza para los anillos de benceno. (Sección 8.6) (recuerde que cuando explicamos el benceno mencionamos que en las estructuras aromáticas cada vértice representa un grupo CH , y no un grupo CH_2).

Los anillos de carbono que contienen menos de cinco átomos de carbono experimentan tensión, ya que los ángulos de enlace $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ en anillos más pequeños deben ser menores que el ángulo tetraédrico de 109.5° . La magnitud de la tensión aumenta conforme los anillos se hacen más pequeños. En el caso del ciclopropano, el cual tiene la forma de un triángulo equilátero, el ángulo es de tan sólo 60° ; por lo tanto, esta molécula es por consiguiente mucho más reactiva que el propano, su análogo de cadena lineal.



◀ **Figura 25.7** Fórmulas estructurales condensadas y estructuras lineales de tres cicloalcanos.

Los cicloalcanos, en particular los compuestos de anillos pequeños, algunas veces se comportan químicamente como hidrocarburos insaturados, los cuales explicaremos en breve. La fórmula general de los cicloalcanos, C_nH_{2n} , difiere de la fórmula general de los alcanos de cadena lineal, C_nH_{2n+2} .

Reacciones de los alcanos

Debido a que sólo contienen enlaces C—C y C—H, la mayoría de los alcanos son relativamente poco reactivos. Por ejemplo, a temperatura ambiente no reaccionan con ácidos, bases o agentes oxidantes fuertes, y ni siquiera son atacados por ácido nítrico en ebullición. Su baja reactividad química se debe sobre todo a la fuerza y a la falta de polaridad de los enlaces C—C y C—H.

Sin embargo, los alcanos no son completamente inertes. Una de sus reacciones más importantes desde el punto de vista comercial es la de *combustión* en aire, la cual es la base de su uso como combustibles. (Sección 3.2) Por ejemplo, la combustión completa del etano procede de la siguiente forma:



En las siguientes secciones veremos que los hidrocarburos pueden modificarse para darles una mayor reactividad al generar insaturación en la estructura carbono-carbono y añadiendo otros grupos reactivos al esqueleto del hidrocarburo.

La química en acción

GASOLINA

El petróleo, o petróleo crudo, es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, con cantidades menores de otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno o azufre. La enorme demanda de petróleo para satisfacer las necesidades energéticas mundiales ha dado lugar a la explotación de pozos de petróleo en lugares tan inhóspitos como el Mar del Norte o el norte de Alaska.

Habitualmente la primera etapa de la *refinación*, o procesamiento, del petróleo consiste en separarlo en fracciones de acuerdo con sus puntos de ebullición. La tabla 25.3 ▼ presenta las

fracciones que comúnmente se obtienen. Debido a que la gasolina es la más importante de estas fracciones desde el punto de vista comercial, se emplean varios procesos para incrementar al máximo su rendimiento.

La *gasolina* es una mezcla de hidrocarburos volátiles que contienen cantidades variables de hidrocarburos aromáticos, además de alcanos. En un motor automotriz tradicional, un pistón comprime una mezcla de aire y vapor de gasolina y luego es encendida por una bujía. La combustión de la gasolina debe crear una expansión de gas fuerte y uniforme, forzando al pistón hacia fuera

TABLA 25.3 ■ Fracciones de hidrocarburos del petróleo

Fracción	Intervalo de tamaño de las moléculas	Intervalo de puntos de ebullición	Usos
Gas	C_1 a C_5	−160 a 30	Combustible gaseoso, producción de H_2
Gasolina de destilación directa	C_5 a C_{12}	30 a 200	Combustible para motores
Queroseno, combustóleo	C_{12} a C_{18}	180 a 400	Combustible diesel, combustible para hornos, craqueo
Lubricantes	C_{16} y más	350 en adelante	Lubricantes
Parafinas	C_{20} y más	Sólidos de bajo punto de fusión	Velas, cerillos
Asfalto	C_{36} y más	Residuos pegajosos	Superficie de caminos

continúa en la siguiente página

continúa



▲ **Figura 25.8 Octanaje.** El octanaje de la gasolina mide su resistencia a la detonación cuando hace combustión en un motor. El octanaje de estas gasolinas es de 87, 93 y 89, como muestra la carátula de la bomba.

y dando la fuerza necesaria al eje motor del vehículo. Si el gas se quema demasiado rápido, el pistón recibe un solo impacto violento, en lugar de un impulso fuerte y uniforme. El resultado es un sonido de “detonación” o “cascabeleo” y una reducción en la eficiencia con la que la energía producida por la combustión se convierte en trabajo.

El *octanaje* o *índice de octano* de una gasolina es una medida de su resistencia a la detonación. Las gasolinas con un octanaje elevado arden de una forma más uniforme y por lo tanto son combustibles más eficientes (Figura 25.8 ▲). Los alcanos ramificados y los hidrocarburos aromáticos tienen mayor octanaje que los alcanos de cadena lineal. El octanaje de una gasolina se obtiene comparando sus características de detonación con las del “isooctano” (2,2,4-trimetilpentano) y las del heptano. Al isooctano se le asigna un octanaje de 100, mientras que al heptano se le asigna uno de 0. La gasolina con las mismas características de detonación que una mezcla de 91% de isooctano y 9% de heptano se le califica como de 91 octanos.

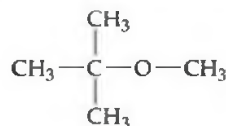
La gasolina que se obtiene directamente de la destilación fraccionada del petróleo (llamada gasolina de *destilación directa*) contiene principalmente hidrocarburos de cadena lineal y tiene un octanaje de alrededor de 50. Por lo tanto se somete a un proceso llamado *reformación*, el cual convierte a los alcanos de cadena lineal en cadenas ramificadas más apropiadas (Figura 25.9 ►). El *craqueo* se utiliza para producir hidrocarburos aromáticos y para convertir algunas de las fracciones menos volátiles de queroseno y combustóleo en compuestos con pesos moleculares más bajos que son adecuados para utilizarlos como combustibles de automóviles. En el proceso de craqueo los hidrocarburos se mezclan con un catalizador y se calientan de 400 a 500 °C. Los catalizado-



▲ **Figura 25.9 Destilación fraccionada.** El petróleo se separa en fracciones por destilación y se somete a un craqueo catalítico en una refinería, como la que se muestra en esta fotografía.

res utilizados son minerales de arcilla de origen natural o mezclas sintéticas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Además de formar moléculas más idóneas para la gasolina, el craqueo da como resultado la formación de hidrocarburos de menor peso molecular, como el etileno y el propeno. Estas sustancias se utilizan en diversas reacciones para formar plásticos y otros productos químicos.

La adición de ciertos compuestos llamados *agentes antidetonantes* o *potenciadores del octanaje* aumenta el índice de octano de la gasolina. Hasta mediados de la década de 1970, el principal agente antidetonante era el tetraetilplomo ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$). Sin embargo, éste ya no se utiliza debido a los riesgos ambientales que genera el plomo y a que envenena los convertidores catalíticos. [αα \(Sección 14.7: “La química en acción: convertidores catalíticos”\)](#) Los compuestos aromáticos como el tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) y los hidrocarburos oxigenados como el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y el metil *ter*butil éter (MTEB, mostrado abajo) se utilizan ahora comúnmente como agentes antidetonantes.

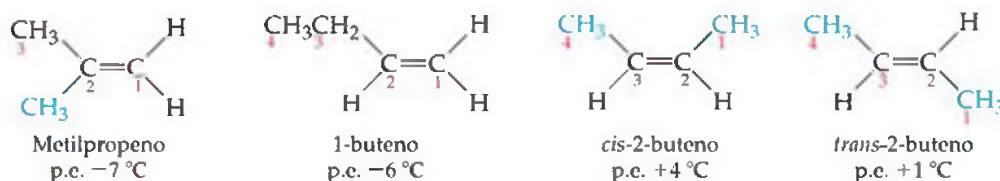


Sin embargo, se ha prohibido el uso del MTEB en varios lugares de Estados Unidos, debido a que cuando hay derrames o fugas de tanques de almacenamiento éste llega a los suministros de agua potable y le confiere un olor y sabor desagradables, y es probable que tenga efectos nocivos para la salud.

Ejercicios relacionados: 25.29 y 25.30.

Alquenos

Los alquenos son hidrocarburos insaturados que contienen al menos un enlace $\text{C}=\text{C}$. El alqueno más sencillo es el $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, llamado eteno (IUPAC) o etileno. El etileno es una hormona vegetal; ésta desempeña funciones importantes en la germinación de las semillas y en la maduración de los frutos. El siguiente miembro de la serie es el $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, llamado propeno o propileno. En el caso de los alquenos con cuatro o más átomos de carbono, existen varios isómeros por cada fórmula molecular. Por ejemplo, hay cuatro isómeros del C_4H_8 , como muestra la figura 25.10 ►. Observe tanto sus estructuras como sus nombres.



▲ **Figura 25.10** Isómeros estructurales del C_4H_8 . Fórmulas estructurales completas, nombres y puntos de ebullición de alquenos que tienen la fórmula molecular C_4H_8 .

Los nombres de los alquenos se basan en la cadena de átomos de carbono continua más larga que contiene el enlace doble. El nombre dado a la cadena se obtiene del nombre del alcano correspondiente (Tabla 25.1), cambiando la terminación de *-ano* a *-eno*. Por ejemplo, el compuesto de la izquierda en la figura 25.10, tiene un enlace doble como parte de la cadena de tres carbonos; por lo tanto, el alqueno precursor es el propeno.

La ubicación del enlace doble a lo largo de la cadena de un alqueno se indica mediante un prefijo numérico que designa el número del átomo de carbono que es parte del enlace doble y que está más próximo a un extremo de la cadena. La cadena siempre se numera a partir del extremo que nos lleva más pronto al enlace doble y que por lo tanto da el prefijo numérico más pequeño. En el caso del propeno, la única ubicación posible del enlace doble es entre el primero y el segundo carbono; por lo tanto, un prefijo que indique su ubicación resulta innecesario. Para el buteno (Figura 25.10) hay dos posiciones posibles para el enlace doble, ya sea después del primer carbono (1-buteno) o después del segundo carbono (2-buteno).

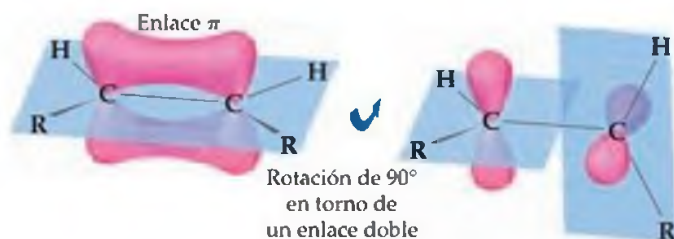
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántas ubicaciones diferentes existen para un enlace doble en una cadena lineal de cinco carbonos?

Si una sustancia contiene dos o más enlaces dobles, cada una se ubica mediante un prefijo numérico. El final del nombre se cambia para identificar el número de enlaces dobles: dieno (dos), trieno (tres), y así sucesivamente. Por ejemplo, el $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ es 1,4-pentadieno.

Los dos isómeros de la derecha de la figura 25.10 difieren en las posiciones relativas de sus grupos metilo terminales. Estos dos compuestos son **isómeros geométricos**, compuestos que tienen la misma fórmula molecular y los mismos grupos unidos entre sí, pero difieren en el arreglo espacial de estos grupos. (Sección 24.4) En el isómero *cis*, los dos grupos metilo se encuentran del mismo lado del enlace doble, mientras que en el isómero *trans* están en lados opuestos. Los isómeros geométricos poseen propiedades físicas distintas y con frecuencia difieren significativamente en su comportamiento químico.

La isomería geométrica en los alquenos surge debido a que, a diferencia del enlace $\text{C}-\text{C}$, el enlace $\text{C}=\text{C}$ se resiste a la torsión. Recuerde que el enlace doble entre los dos átomos de carbono consiste de un enlace σ y uno π . (Sección 9.6) La figura 25.11 muestra un alqueno *cis*. El eje de enlace carbono-carbono y los enlaces con los átomos de hidrógeno y con los grupos alquilo (designados como R) se encuentran todos en un plano. Los orbitales p que se traslapan lateralmente para formar el enlace π son perpendiculares al plano molecular. Como muestra la figura 25.11, la rotación en torno al enlace doble carbono-carbono requiere que el enlace π se rompa, un proceso que requiere una cantidad considerable de energía (aproximadamente 250 kJ/mol). Aunque la rotación en torno a un enlace doble no ocurre con facilidad, es un proceso fundamental en la química de la vista. (Sección 9.6: “La química y la vida: La química de la vista”)



▲ **Figura 25.11** Rotación en torno a un enlace doble carbono-carbono. En un alqueno, el traslape de los orbitales p que forman el enlace π se pierde durante la rotación. Por esta razón, la rotación en torno a los enlaces dobles carbono-carbono no ocurre con facilidad.

EJERCICIO RESUELTO 25.3 | Cómo dibujar isómeros

Dibuje todos los isómeros estructurales y geométricos del penteno, C_5H_{10} , que tengan una cadena de hidrocarburos no ramificada.

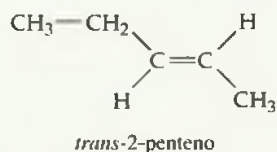
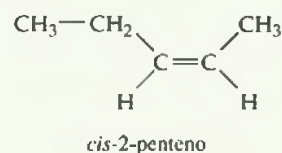
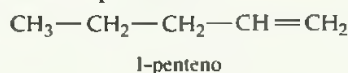
SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide que dibujemos todos los isómeros (tanto el estructural como el geométrico) de un alqueno con una cadena de cinco carbonos.

Estrategia: Debido a que el compuesto se llama penteno y no pentadieno o pentatrieno, sabemos que la cadena de cinco carbonos contiene sólo un enlace doble carbono-carbono. Por lo tanto, podemos comenzar colocando el enlace doble en varias posiciones a lo largo de la cadena, recordando que la cadena puede numerarse a partir de cualquier extremo. Después de encontrar las diferentes ubicaciones para el enlace doble, podemos considerar si la molécula puede tener isómeros *cis* y *trans*.

Resolución: Puede existir un enlace doble después del primer carbono (1-penteno) o del segundo carbono (2-penteno). Éstas son las dos únicas posibilidades, ya que la cadena puede numerarse a partir de cualquier extremo (por lo tanto, al que erróneamente podríamos llamar 4-penteno en realidad es el 1-penteno, como se ve si numeramos la cadena de carbonos desde el otro extremo).

Como el primer átomo de C del 1-penteno está enlazado a dos átomos de H, no hay isómeros *cis-trans*. Por otra parte, hay isómeros *cis* y *trans* para el 2-penteno. Entonces, los tres isómeros del penteno son



Debe convencerse de que el *cis* o el *trans*-3-penteno es idéntico al *cis* o el *trans*-2-penteno, respectivamente.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos isómeros de cadena lineal tiene el hexeno, C_6H_{12} ?

Respuesta: Cinco (1-hexeno, *cis*-2-hexeno, *trans*-2-hexeno, *cis*-3-hexeno, *trans*-3-hexeno).

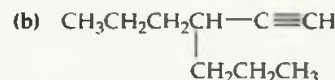
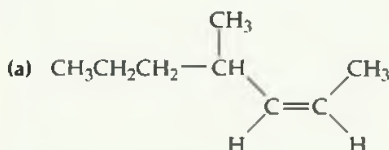
Alquinos

Los alquinos son hidrocarburos insaturados que contienen uno o más enlaces $C \equiv C$. El alquino más sencillo es el acetileno (C_2H_2), una molécula altamente reactiva. Cuando el acetileno hace combustión en una corriente de oxígeno de un soplete de oxiacetileno, la flama alcanza cerca de los 3200 K. El soplete de oxiacetileno se emplea bastante para soldar, lo cual requiere altas temperaturas. Los alquinos en general son moléculas muy reactivas. Debido a su gran reactividad, no se encuentran tanto en la naturaleza como los alquenos; sin embargo, los alquinos son intermedios importantes en muchos procesos industriales.

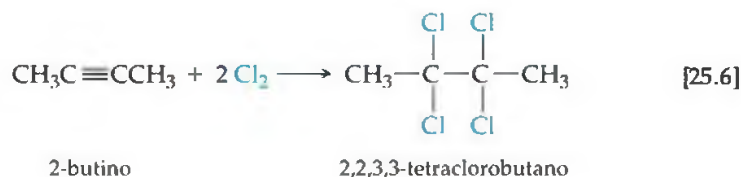
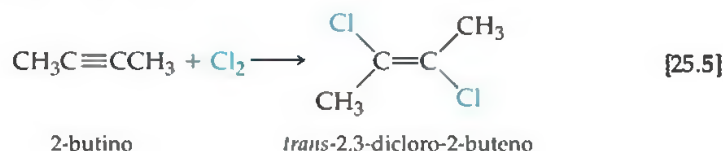
Los alquinos se nombran identificando la cadena continua más larga de la molécula que contiene el enlace triple y modificando la terminación del nombre como aparece en la tabla 25.1 de *-ano* a *-ino*, como muestra el Ejercicio resuelto 25.4.

EJERCICIO RESUELTO 25.4 | Cómo nombrar a los hidrocarburos insaturados

Dé el nombre de los siguientes compuestos:



Las reacciones de adición de los alquinos se parecen a las de los alquenos, como se aprecia en los siguientes ejemplos:



■ EJERCICIO RESUELTO 25.5 Identificación del producto de una reacción de hidrogenación

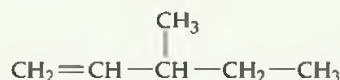
Escriba la fórmula estructural del producto de la hidrogenación del 3-metil-1-penteno.

SOLUCIÓN

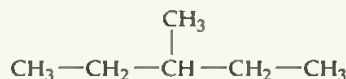
Análisis: Se nos pide predecir el compuesto que se forma cuando un alqueno específico experimenta una hidrogenación (es decir, una reacción con H_2).

Estrategia: Para determinar la fórmula estructural del producto de la reacción, primero debemos escribir la fórmula estructural o la estructura de Lewis del reactivo. En la hidrogenación del alqueno, se adiciona H_2 al enlace doble y se produce un alcano (es decir, cada átomo de carbono del enlace doble forma un enlace con un átomo de H, y el enlace doble se convierte en uno sencillo).

Resolución: El nombre del compuesto inicial nos indica que tenemos una cadena de cinco átomos de C con un enlace doble en un extremo (posición 1) y un grupo metilo en el tercer C a partir de ese extremo (posición 3):



La hidrogenación (es decir, la adición de dos átomos de H a los carbonos del enlace doble) da origen al siguiente alcano:



Comentario: La cadena más larga del alcano producido tiene cinco átomos de carbono; por lo tanto, su nombre es 3-metilpentano.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

La adición de HCl a un alqueno forma el 2-cloropropano. ¿Cuál es el alqueno?

Respuesta: Propeno.

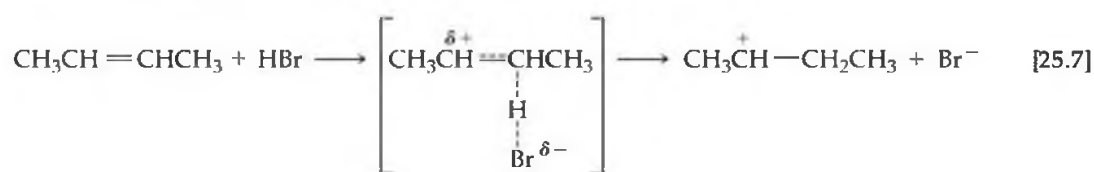
Mecanismo de las reacciones de adición

Conforme ha aumentado nuestra comprensión sobre la química, los químicos han podido pasar de tan sólo catalogar reacciones conocidas a explicar *cómo* ocurren. A la explicación de cómo se lleva a cabo una reacción se le conoce como *mecanismo*.

∞ (Sección 14.6)

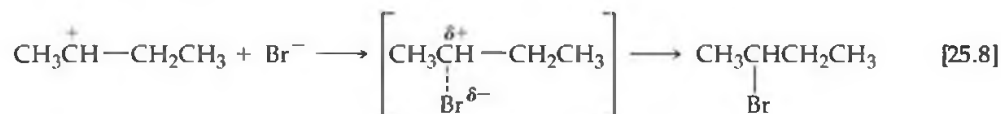
En la ecuación 25.3 consideramos la reacción de adición entre el HBr y un alqueno. Se cree que esta reacción ocurre en dos etapas. En la primera etapa, la cual es la determinante de la velocidad [∞ (Sección 14.6)], la molécula de HBr ataca el enlace doble rico en electrones, y transfiere un protón a uno de los dos carbonos

del alqueno. Por ejemplo, en la reacción del 2-buteno con HBr, la primera etapa ocurre de la siguiente forma:



El par de electrones que formaba el enlace π entre los átomos de carbono en el alcano se utiliza para formar el nuevo enlace C—H.

La segunda etapa, la cual involucra la adición de Br^- al carbono con carga positiva, es más rápida:

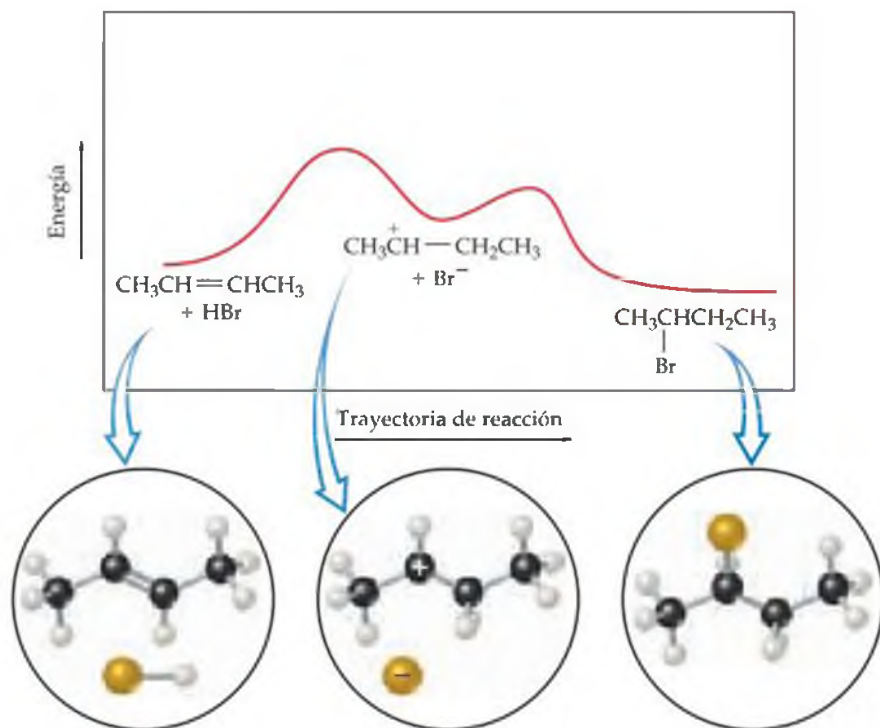


En esta reacción el ion bromuro (Br^-) dona un par de electrones al carbono y forma el nuevo enlace C—Br.

Como la primera etapa determinante de la velocidad en la reacción involucra tanto al alqueno como al ácido, la ley de velocidad de la reacción es de segundo orden, de primer orden con respecto al alqueno y al HBr:

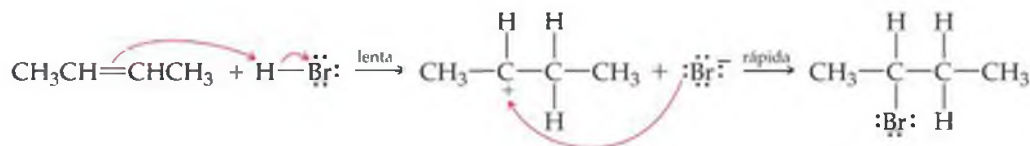
$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3]}{\Delta t} = k[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3][\text{HBr}] \quad [25.9]$$

El perfil de energía de la reacción aparece en la figura 25.12 ▼. El primer máximo de energía representa el estado de transición de la primera etapa del mecanismo. El segundo máximo representa el estado de transición de la segunda etapa. Observe que hay un mínimo de energía entre la primera y la segunda etapa de la reacción. Este mínimo de energía corresponde a las energías de las especies intermedias, $\text{CH}_3\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ y Br^- .



◀ **Figura 25.12** Perfil de energía de la adición de HBr al 2-buteno. Las fórmulas químicas dadas entre corchetes en las ecuaciones 25.7 y 25.8 son los estados de transición.

Para mostrar el movimiento de electrones en reacciones como ésta, los químicos con frecuencia utilizan flechas curvas, las cuales apuntan en la dirección del flujo electrónico (desde una carga negativa hacia una positiva). Para la adición de HBr al 2-buteno, los desplazamientos de las posiciones electrónicas son



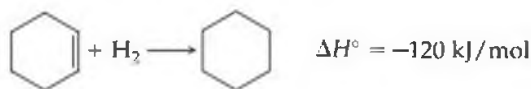
Hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos forman un tipo grande e importante de hidrocarburos. El miembro más sencillo de la serie es el benceno (C_6H_6), cuya estructura aparece en la figura 25.3. La estructura plana y altamente simétrica del benceno, con sus ángulos de enlace de 120° , sugiere un alto grado de insaturación. Por lo tanto podría esperar que el benceno se pareciera a los hidrocarburos insaturados y que fuera muy reactivo. Sin embargo, el comportamiento del benceno es diferente al de los alquenos o de los alquinos. El benceno y otros hidrocarburos aromáticos son mucho más estables que los alquenos y los alquinos debido a que los electrones π están deslocalizados en los orbitales π . ∞ (Sección 9.6)

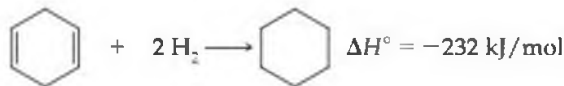
Podemos estimar la estabilización de los electrones π en el benceno, comparando la energía requerida para adicionar hidrógeno al benceno para formar un compuesto saturado con la energía necesaria para hidrogenar ciertos alquenos. La hidrogenación del benceno para formar ciclohexano puede representarse como



El cambio de entalpía en esta reacción es de -208 kJ/mol . El calor de hidrogenación del alqueno cíclico ciclohexeno es -120 kJ/mol :

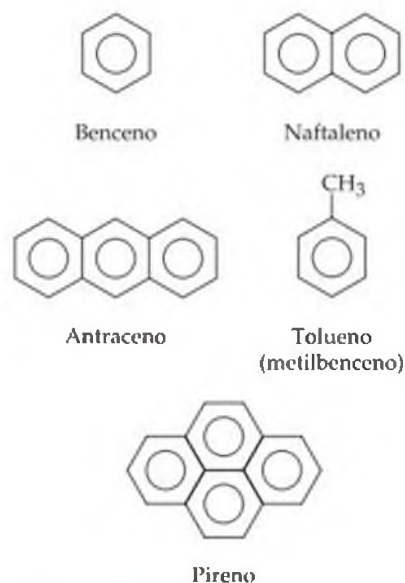


De igual forma, el calor liberado en la hidrogenación del 1,4-ciclohexadieno es de -232 kJ/mol :



A partir de estas dos últimas reacciones, parece que el calor de hidrogenación de cada enlace doble es de aproximadamente 116 kJ/mol por enlace. El benceno contiene el equivalente a tres enlaces dobles. Por lo tanto esperaríamos que el calor de hidrogenación del benceno fuera de aproximadamente tres veces -116 , o -348 kJ/mol , si el benceno se comportara como si fuera "ciclohexatrieno"; es decir, si se comportara como si tuviera tres enlaces dobles aislados en un anillo. En vez de eso, el calor liberado es 140 kJ menor que esto, lo que indica que el benceno es más estable de lo que se esperaba para tres enlaces dobles. La diferencia de 140 kJ/mol entre el calor de hidrogenación "esperado", -348 kJ/mol , y el calor de hidrogenación observado, -208 kJ/mol , se debe a la estabilización de los electrones π a través de la deslocalización de los orbitales p que se extienden en torno al anillo de este compuesto aromático.

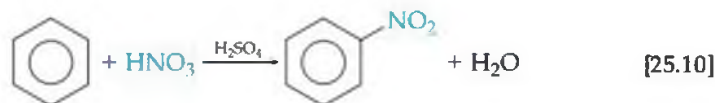
A cada sistema anular aromático se le da un nombre común, como muestra la figura 25.13. Aunque los hidrocarburos aromáticos son insaturados, *no experimentan reacciones de adición con facilidad*. Los enlaces p deslocalizados ocasionan que los



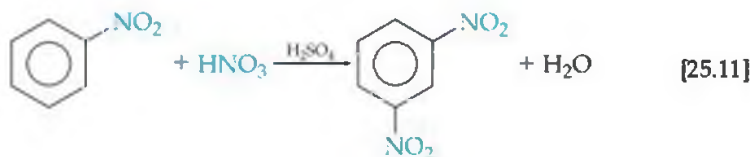
▲ Figura 25.13 Fórmulas estructurales condensadas y nombres comunes de varios compuestos aromáticos.

Los anillos aromáticos se representan mediante hexágonos con un círculo inscrito en su interior para indicar el carácter aromático. Cada vértice representa un átomo de carbono. Cada carbono está unido a otros tres átomos, ya sea a tres carbonos o a dos carbonos y un hidrógeno. Los átomos de hidrógeno no se muestran.

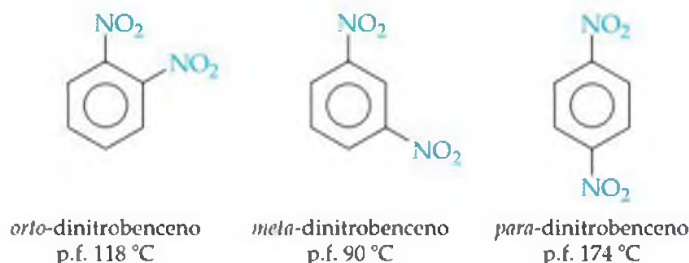
compuestos aromáticos se comporten de forma muy distinta a los alquenos y alquinos. Por ejemplo, el benceno no adiciona Cl_2 o Br_2 a sus enlaces dobles en condiciones ordinarias. En contraste, los hidrocarburos aromáticos experimentan **reacciones de sustitución** con relativa facilidad. En una reacción de sustitución un átomo de una molécula es eliminado y reemplazado (sustituido) por otro átomo o grupo de átomos. Por ejemplo, cuando el benceno se calienta en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, el hidrógeno es reemplazado por el grupo nitro, NO_2 :



Un tratamiento más vigoroso da como resultado la sustitución de un segundo grupo nitro en la molécula:

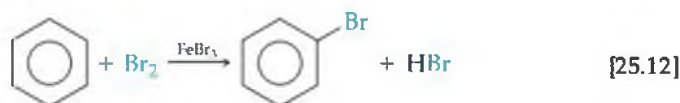


Existen tres posibles isómeros del benceno con dos grupos nitro unidos a él. Estos tres isómeros se conocen como *orto*-, *meta*- y *para*-dinitrobenceno:

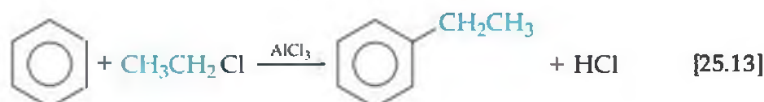


En la reacción de ácido nítrico con nitrobenceno se forma principalmente el isómero *meta*.

La bromación del benceno, la cual se lleva a cabo utilizando FeBr_3 como catalizador, es otra reacción de sustitución:



En una reacción similar, llamada *reacción de Friedel-Crafts*, se sustituyen grupos alquilo en un anillo aromático mediante la reacción de un halogenuro de alquilo con un compuesto aromático en presencia de AlCl_3 como catalizador:



PIÉNSELO UN POCO

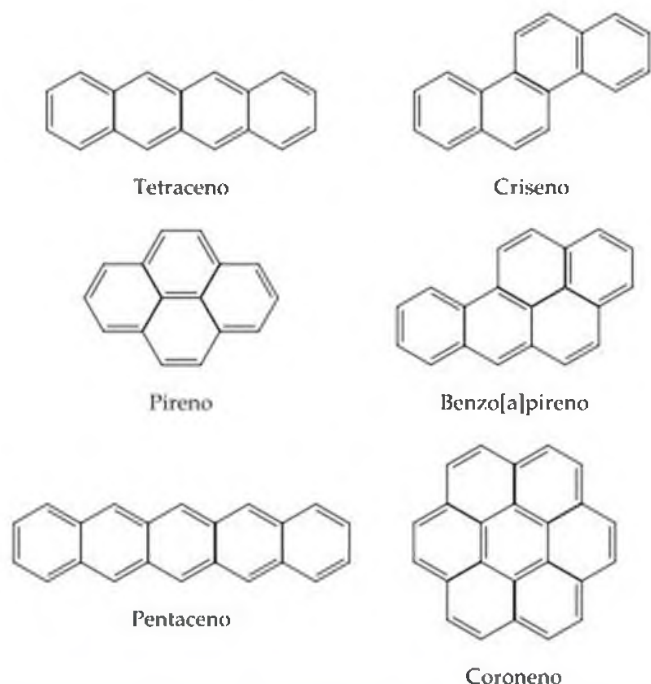
Cuando el naftaleno reacciona con ácido nítrico y ácido sulfúrico, se forman dos compuestos que contienen un grupo nitro. Dibuje las estructuras de estos dos compuestos.

Si revisa la lista de los principales contaminantes según la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos, verá que los "HAP" se encuentran entre los primeros 25. Los HAP son "hidrocarburos aromáticos policíclicos", un término que se refiere a un tipo completo de moléculas cuyas estructuras son anillos fusionados de benceno, como el naftaleno y el antraceno (Figura 25.13). Tradicionalmente las moléculas con tres o más anillos fu-

sionados de benceno se consideran HAP; a continuación mostramos algunos ejemplos.

Observará que sólo mostramos una estructura de resonancia representativa de cada molécula y que todas estas moléculas se parecen al grafito. (Sección 11.8) Los HAP se encuentran en el carbón de hulla y el alquitrán, y se presentan como productos secundarios de la combustión de compuestos que contienen carbono. Por lo tanto, los HAP pueden encontrarse como partículas suspendidas en el aire, agua y adsorbidas en los sedimentos y en el suelo. Como podría esperar, son relativamente insolubles en agua; entre más grande es la molécula, es menos soluble en agua, pero más soluble en grasas. Muchos HAP son carcinógenos, lo que significa que son conocidos por ocasionar cáncer. El benzo[a]pireno fue el primer carcinógeno químico descubierto; es uno de los muchos componentes del humo del cigarro.

A pesar de la toxicidad de los PAH, existe un gran interés científico en sus propiedades electrónicas. El tetraceno y el pentaceno son lo suficientemente grandes para hacer que sus electrones π deslocalizados proporcionen una alta conductividad en el plano de los anillos, pero estas moléculas también son tan pequeñas que son químicamente más fáciles de manejar, comparadas con los HAP más grandes. El tetraceno es amarillo y el pentaceno es azul oscuro, debido a sus sistemas electrónicos π deslocalizados. (Sección 9.6) El pentaceno se está analizando como un componente en los transistores de película delgada y en los dispositivos de conversión de energía solar. (Sección 12.3)



25.4 GRUPOS ORGÁNICOS FUNCIONALES

La reactividad de los compuestos orgánicos se puede atribuir a átomos particulares o grupos de átomos dentro de las moléculas. Al sitio de reactividad de una molécula orgánica se le llama *grupo funcional* debido a que controla la manera en que la molécula se comporta o funciona. (Sección 25.1) Como ya hemos visto, la presencia de los enlaces dobles $C=C$ o de los enlaces triples $C\equiv C$ en un hidrocarburo aumenta de manera muy marcada su reactividad. Además, estos grupos funcionales experimentan cada uno reacciones características. Con frecuencia cada tipo de grupo funcional distinto experimenta el mismo tipo de reacciones en cada molécula, sin importar el tamaño y la complejidad de la molécula. De esta manera, la química de una molécula orgánica por lo general se determina en gran medida mediante los grupos funcionales que contiene.

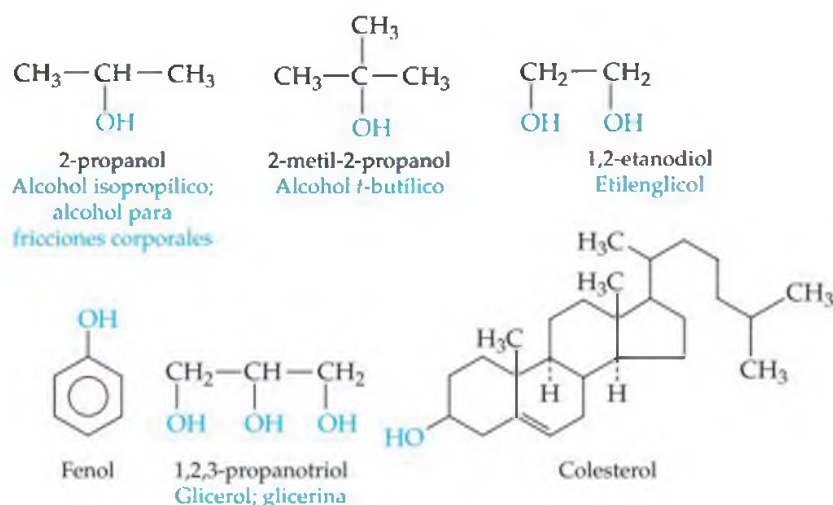
La tabla 25.4 ▶ presenta los grupos funcionales más comunes y aparecen ejemplos de cada uno. Observe que además de los enlaces dobles $C=C$ o los enlaces triples $C\equiv C$, existen muchos grupos funcionales que contienen otros elementos además de C y H. Muchos de los grupos funcionales contienen otros no metales como el O y el N.

Es posible imaginar a las moléculas orgánicas compuestas por grupos funcionales enlazados a uno o más grupos alquilo. Los grupos alquilo, que están formados por enlaces sencillos $C-C$ y $C-H$, son las porciones menos reactivas de las moléculas orgánicas. Para describir las características generales de los compuestos orgánicos, con frecuencia los químicos utilizan la designación R para representar cualquier grupo alquilo: metilo, etilo, propilo, y así sucesivamente. Por ejemplo los alcanos, los cuales no contienen grupos funcionales, se representan como $R-H$. Los alcoholes, los cuales contienen el grupo funcional $-OH$ o alcohol, se representan como $R-OH$. Si están presentes dos o más grupos alquilo diferentes en una

TABLA 25.4 ■ Grupos funcionales comunes en compuestos orgánicos

Grupo funcional	Tipo de compuesto	Sufijo o prefijo	Ejemplo	Nombre sistemático (nombre común)
	Alqueno	-eno		Eteno (Etileno)
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Alquino	-ino		Etino (Acetileno)
	Alcohol	-ol		Metanol (Alcohol etílico)
	Éter	éter		Éter dimetilico
 (X = halógeno)	Haloalcano	halo-		Clorometano (Cloruro de metilo)
	Amina	-amina		Etilamina
	Aldehído	-al		Etanal (Acetaldehído)
	Cetona	-ona		Propanona (Acetona)
	Ácido carboxílico	-ácido ico		Ácido etanóico (Ácido acético)
	Ester	-ato		Etanoato de metilo (Acetato de metilo)
	Amida	-amida		Etanamida (Acetamida)

molécula, las designaremos como R, R', R'', y así sucesivamente. En esta sección se examinan la estructura y las propiedades químicas de dos grupos funcionales, alcoholes y éteres. Posteriormente en esta sección se considerarán algunos grupos funcionales adicionales que contienen enlaces $\text{C}=\text{O}$.



▲ **Figura 25.14** Fórmulas estructurales de seis alcoholes importantes. Los nombres comunes aparecen en azul.



▲ **Figura 25.15** Alcoholes comunes. Muchos de los productos utilizados a diario (desde alcohol para fricciones y pastillas para la garganta, hasta aerosoles para el cabello y anticongelantes) están compuestos completa o principalmente de alcoholes.

Alcoholes

Los **alcoholes** son derivados de los hidrocarburos en los cuales uno o más hidrógenos de un hidrocarburo precursor son reemplazados por un *hidroxilo* o un grupo funcional *alcohol*, —OH. La figura 25.14 muestra las fórmulas estructurales y los nombres de diversos alcoholes. Observe que el nombre de un alcohol termina con *-ol*. Los alcoholes sencillos se nombran mediante el cambio de la última letra en el nombre del alcano correspondiente con *-ol*, por ejemplo, el etano se convierte en *etanol*. En donde sea necesario, la ubicación del grupo OH se designa mediante un prefijo numérico apropiado que indica el número de átomo de carbono que tiene el grupo OH, como aparece en muchos de los ejemplos de la figura 25.14.

El enlace O—H es polar, de manera que los alcoholes son mucho más solubles en disolventes polares como el agua que con los hidrocarburos. El grupo funcional —OH puede también participar en el enlace por puente de hidrógeno. Como resultado, los puntos de ebullición de los alcoholes son mucho más altos que aquellos de sus alcanos precursores.

La figura 25.15 muestra varios productos comerciales comunes que constan por completo o en gran parte de un alcohol orgánico. Considere ahora la manera en que se forman y se utilizan algunos de los alcoholes más importantes.

El alcohol más sencillo, el metanol (alcohol metílico), tiene muchos usos industriales y se produce a gran escala. El monóxido de carbono y el hidrógeno se calientan juntos bajo presión en presencia de un catalizador de óxido metálico:



Debido a que el metanol tiene un alto grado de índice de octano como combustible para automóviles, se utiliza como un aditivo para gasolina y como combustible por sí mismo.

El etanol (alcohol etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) es un producto de la fermentación de carbohidratos tales como azúcar y almidón. En la ausencia de aire, las células de levadura convierten los carbohidratos en una mezcla de etanol y CO_2 , como aparece en la ecuación 25.15. En el proceso, la levadura deriva la energía necesaria para su crecimiento.



La reacción se lleva a cabo bajo condiciones cuidadosamente controladas para producir cerveza, vino y otras bebidas en las cuales el etanol es el componente activo.

Se conocen muchos alcoholes polihidroxilados (aquellos que contienen más de un grupo OH). El más sencillo de ellos es el 1,2-etanodiol (etilenglicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Esta sustancia es el componente principal en los anticongelantes automotrices. Otro alcohol común polihidroxilado es el 1,2,3-propanotriol [glicerina, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]. Es un líquido viscoso que se disuelve con facilidad en el agua y se utiliza mucho como suavizante de la piel en preparaciones cosméticas. Se utiliza también en alimentos y caramelos para mantenerlos húmedos.

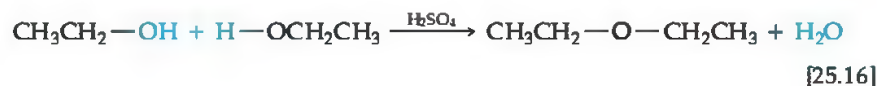
El fenol es el compuesto más sencillo con un grupo OH unido a un anillo aromático. Uno de los efectos más impactantes del grupo aromático es la acidez mucho mayor del grupo OH. El fenol es aproximadamente 1 millón de veces más ácido en agua que en un alcohol no aromático representativo como el etanol. Aún así, no es un ácido muy fuerte ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$). El fenol se utiliza en la industria para fabricar diversos tipos de plásticos y tintes. También se utiliza como un anestésico local en muchos aerosoles para el dolor de garganta.

El colesterol, que aparece en la figura 25.14, es un alcohol bioquímicamente importante. El grupo OH forma tan sólo un pequeño componente de esta gran molécula, de manera que el colesterol es sólo ligeramente soluble en agua (0.26 g por 100 mL de H_2O). El colesterol es un componente normal en nuestros cuerpos; sin embargo, cuando está presente en cantidades excesivas se puede precipitar de

una disolución. Se precipita en la vesícula biliar para formar protuberancias cristalinas llamadas *cálculos biliares*. Se puede precipitar también sobre las paredes de las venas y las arterias y de esta manera contribuir a la presión alta y otros problemas cardiovasculares. La cantidad de colesterol en nuestra sangre está determinada no sólo por el colesterol que ingerimos, sino además por el tipo y cantidad de nuestra dieta. Existe evidencia de que la ingesta excesiva de calorías induce al cuerpo a sintetizar demasiado colesterol.

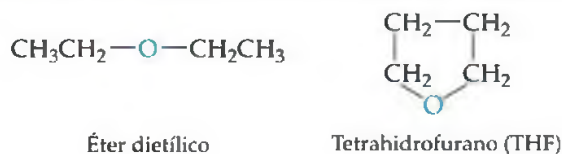
Éteres

A los compuestos en donde dos grupos de hidrocarburos se enlazan a un oxígeno se les llama **éteres**. Los éteres se pueden formar a partir de dos moléculas de alcohol mediante la separación de una molécula de agua. La reacción se cataliza mediante ácido sulfúrico, el cual absorbe agua para eliminarla del sistema:



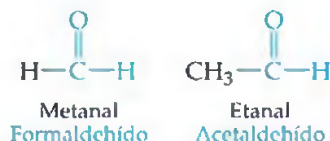
Una reacción en la cual el agua se separa de dos sustancias se llama *reacción de condensación*. (Secciones 12.4 y 22.8)

Los éteres se utilizan como disolventes. Tanto el éter dietílico como el éter cíclico tetrahydrofurano son disolventes comunes para las reacciones orgánicas:

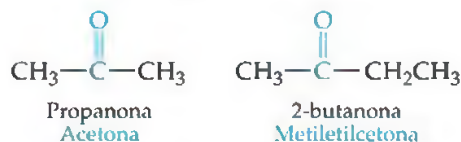


Aldehídos y cetonas

Varios de los grupos funcionales incluidos en la tabla 25.4 contienen un enlace $\text{C}=\text{O}$. Este grupo de átomos en particular se llama **grupo carbonilo**. El grupo carbonilo, en conjunto con los átomos que están unidos al carbono del grupo carbonilo, define varios grupos funcionales importantes que se consideran en esta sección. En los **aldehídos** el grupo carbonilo tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a él, como en los siguientes ejemplos:



En las **cetonas** el grupo carbonilo se encuentra en el interior de una cadena de carbonos y por lo tanto está flanqueado por átomos de carbono:



Los aldehídos y las cetonas se pueden preparar mediante la oxidación de los alcoholes cuidadosamente controlada. Es muy fácil oxidar los alcoholes. La oxidación completa da como resultado la formación de CO_2 y H_2O , como en la combustión de metanol:



La oxidación parcial controlada para formar otras sustancias orgánicas, como los aldehídos y las cetonas, se lleva a cabo mediante el uso de diversos agentes oxidantes como el aire, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).



(a)

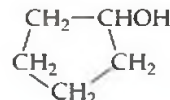


(b)

▲ **Figura 25.16 Ácidos carboxílicos y ésteres de uso diario.** (a) Las espinacas y algunos limpiadores contienen ácido oxálico; el vinagre contiene ácido acético; la vitamina C es ácido ascórbico; las frutas cítricas contienen ácido cítrico y la aspirina es ácido acetilsalicílico (que es tanto un ácido como un éster). (b) Muchas lociones de protección solar contienen el éster benzocaína; ciertos removedores de barniz para las uñas contienen acetato de etilo; los aceites vegetales son también ésteres.

PIÉNSELO UN POCO

Escriba la fórmula condensada para la cetona que resultaría de la oxidación parcial de este alcohol.



Muchos compuestos que se encuentran en la naturaleza poseen un grupo funcional aldehído o cetona. Los saborizantes de vainilla y canela son aldehídos de origen natural. Dos isómeros de las cetonas carvona y alcanfor imparten los sabores característicos de las hojas de menta y de las semillas de alcaravea (carvi).

Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y se utilizan de manera extensa como disolventes. La acetona, que hierve a 56 °C, es la cetona que se utiliza más. El grupo funcional carbonilo imparte polaridad al disolvente. La acetona es completamente miscible con agua, sin embargo, disuelve un amplio número de sustancias orgánicas. La 2-butanona ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$), el cual hierve a 80 °C, también se utiliza en la industria como disolvente.

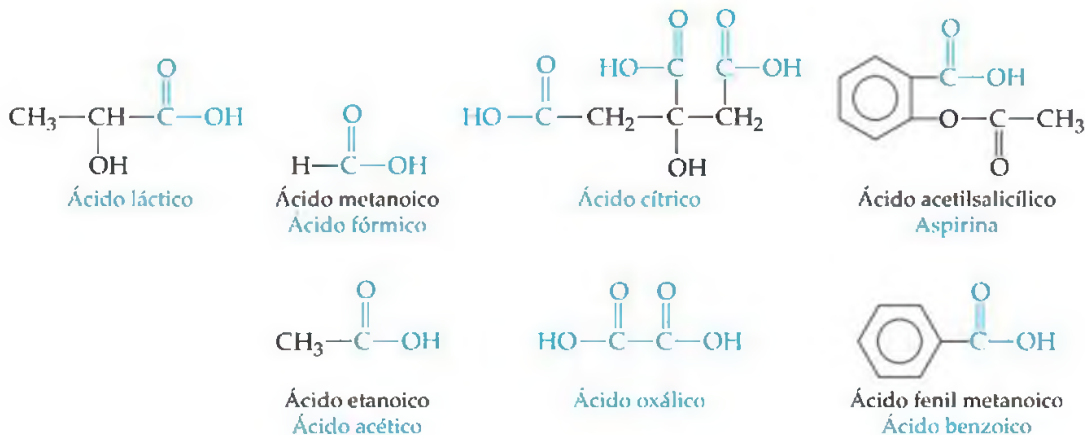
Ácidos carboxílicos y ésteres

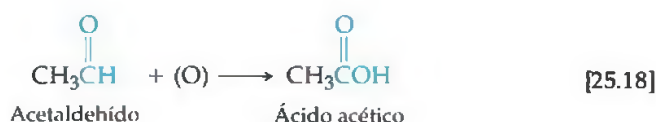
En las secciones 4.3 y 16.10 se explicaron los ácidos carboxílicos. Los **ácidos carboxílicos** contienen al grupo funcional *carboxilo*, el que con frecuencia se escribe como COOH . Estos ácidos débiles se encuentran mucho en la naturaleza y son comunes en los productos del consumidor [figura 25.16(a)]. También son importantes en la manufactura de polímeros utilizados para hacer fibras, películas y pinturas. La figura 25.17 muestra las fórmulas de diversos ácidos carboxílicos. Observe que el ácido oxálico y el ácido cítrico contienen dos y tres grupos carboxilo, respectivamente. Los nombres comunes de muchos ácidos carboxílicos están basados en sus orígenes históricos. Por ejemplo, el ácido fórmico se preparó primero mediante la extracción a partir de las hormigas; su nombre se deriva a partir de la palabra en Latín *formica*, lo que significa “hormiga”.

Los ácidos carboxílicos se pueden producir mediante la oxidación de alcoholes en los cuales el grupo OH se une a un grupo CH_2 , como etanol o propanol. Bajo las condiciones apropiadas se puede aislar el aldehído correspondiente como el primer producto de la oxidación. Estas transformaciones para el etanol aparecen en las siguientes ecuaciones, en las cuales (O) representa un oxidante que puede proporcionar átomos de oxígeno:



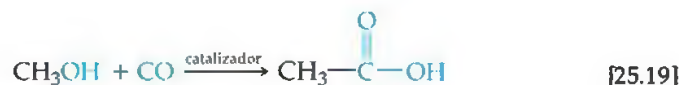
► **Figura 25.17**
Fórmulas estructurales de ácidos carboxílicos comunes. Los nombres IUPAC están escritos en color negro para los ácidos monocarboxílicos, pero por lo general se les conoce por su nombre común (en color azul).





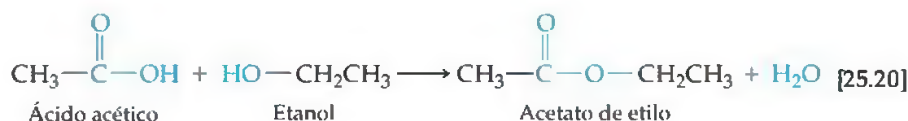
La oxidación del etanol a ácido acético provocada por el aire, es la causa de que los vinos se tornen agrios, y se conviertan en vinagre.

El ácido acético se puede producir también mediante la reacción de metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de rodio:

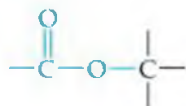


En efecto, en esta reacción involucra la inserción de una molécula de monóxido de carbono entre los grupos CH_3 y OH . Una reacción de este tipo se llama *carbonilación*.

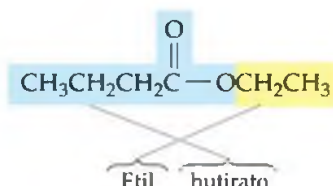
Los ácidos carboxílicos pueden experimentar reacciones de condensación con alcoholes para formar ésteres:



Los ésteres son compuestos en los cuales el átomo de H de un ácido carboxílico se reemplaza por un grupo que contiene carbono:



La figura 25.16(b) muestra algunos ésteres comunes que se nombran utilizando primero el grupo a partir del cual se deriva el ácido y luego el grupo a partir del cual se deriva el alcohol. Por ejemplo en el éster que se presenta a continuación el nombre es butirato de etilo (y se escribe la fórmula de manera inversa):



Los ésteres son por lo general de olor muy agradable. En su mayoría son responsables de los agradables aromas de la fruta. Por ejemplo, el acetato de pentilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), es responsable del olor de los plátanos.

Cuando los ésteres se tratan con un ácido o una base en una disolución acuosa, se hidrolizan; es decir, la molécula se separa en sus componentes alcohol y ácido:



En este ejemplo, la hidrólisis se lleva a cabo en un medio básico. Los productos de la reacción son las sales de sodio del ácido carboxílico y el alcohol.

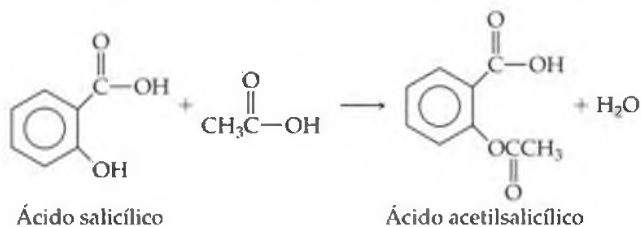
La química en acción

RETRATO DE UN PRODUCTO QUÍMICO ORGÁNICO

Algunos otros productos químicos se han asociado con la historia de la humanidad por tanto tiempo como lo ha hecho el ácido acético. Es el componente principal del vinagre, formado por la oxidación del alcohol etílico en disoluciones diluidas formadas por los jugos de frutas. La oxidación de alcohol etílico, que es el proceso responsable de la putrefacción del vino y de la sidra, es apoyado por las bacterias. Cuando dichas disoluciones “echadas a perder” se destilan, el resultado es el vinagre, una disolución de ácido acético (4-8%).

Una destilación fraccionada más completa del vinagre puede producir ácido acético casi puro (un líquido claro, incoloro que hierve a 118 °C y se congela a 16.7 °C). Debido a que el ácido acético se solidifica cuando se almacena a temperaturas no muy por debajo de la temperatura ambiente, surgió el término “ácido acético glacial” para aplicarlo al ácido acético puro o casi puro. Aunque el vinagre es relativamente inofensivo y es una disolución muy común utilizada en la cocina y en la limpieza, el ácido acético puro es muy corrosivo y es capaz de provocar quemaduras severas. Le sorprendería saber que el ácido acético puro también es inflamable.

El ácido acético es un producto químico industrial muy importante. En Estados Unidos se producen cada año más de 3×10^9 kg, ya sea mediante el proceso que aparece en la ecuación 25.19 o mediante un proceso similar. Los usos más importantes son para la formación de ésteres de acetato, como aparece en la ecuación 25.20. Por ejemplo, la aspirina (ácido acetilsalicílico) se forma mediante la reacción del ácido acético con ácido salicílico, el cual tiene también un grupo hidroxilo unido al anillo de benceno:



Observe que esto es una reacción de condensación, en la cual el agua se separa. La clave a esta reacción es que el grupo OH en el anillo de benceno experimenta la reacción de condensación más rápido que el grupo OH del ácido carboxílico. Como veremos más adelante en este capítulo, la celulosa, que se encuentra en el algodón y

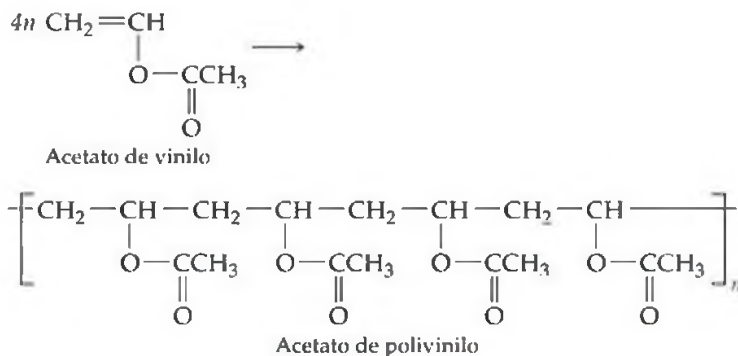


▲ Figura 25.18 Fibra de acetato de celulosa.

La prenda azul, hecha a partir de fibra de acetato de celulosa, tiene una textura sedosa y brillante comparada con la prenda blanca hecha de fibra sencilla de algodón.

en la madera, es un material polimérico que contiene múltiples grupos hidroxilo. La reacción de condensación de la celulosa con ácido acético produce acetato de celulosa, el cual tiene muchos usos. Por mencionar sólo un uso, cuando se teje en las fibras, el acetato de celulosa forma material similar al rayón (Figura 25.18 ▲).

La reacción del ácido acético con el alcohol vinílico produce acetato de vinilo. Cuando el acetato de vinilo se polimeriza, el producto es acetato de polivinilo, el cual se utiliza en pinturas de latex a base de agua y en pegamentos para papel y madera:



Ejercicios relacionados: 25.49, 25.30.



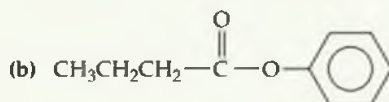
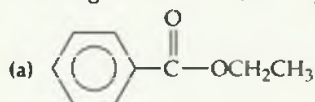
La hidrólisis de un éster en presencia de una base se llama **saponificación**, un término que proviene de la palabra latina que significa jabón (*sapon*). Los ésteres presentes en la naturaleza incluyen grasas y aceites. En el proceso de fabricación del jabón la grasa animal o el aceite vegetal se calienta junto con una base fuerte, por lo general NaOH. El jabón resultante consta de una mezcla de sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga (llamados ácidos grasos), los cuales se forman durante la reacción de saponificación (Figura 25.19 ◀).

◀ Figura 25.19 Saponificación.

La saponificación de las grasas y de los aceites se ha utilizado mucho para fabricar jabón. La ilustración muestra una etapa en el proceso rústico de fabricación de jabón.

■ EJERCICIO RESUELTO 25.6 Nomenclatura de ésteres y predicción de los productos de la hidrólisis

En una disolución acuosa básica, los ésteres reaccionan con el ion hidroxido para formar la sal del ácido carboxílico y el alcohol a partir del cual se constituye el éster. Nombre cada uno de los siguientes ésteres, e indique los productos de su reacción con una base acuosa.



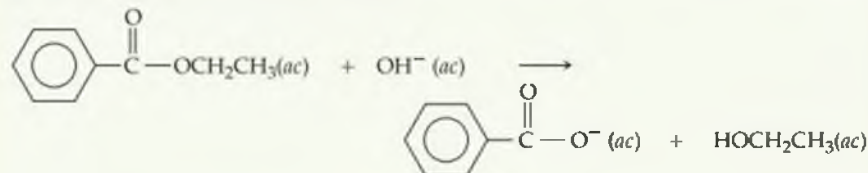
SOLUCIÓN

Análisis: Se dan dos ésteres y se pide que se les nombre y se prediga los productos que se forman cuando experimentan hidrólisis (separación en un alcohol y ion carboxilato) en una disolución básica.

Estrategia: Los ésteres se forman por la reacción de condensación entre un alcohol y un ácido carboxílico. Para nombrar a un éster, es necesario analizar su estructura y determinar las identidades del alcohol y del ácido a partir del cual se forma. Es posible identificar el alcohol mediante la adición de un OH al grupo alquilo unido al átomo de O del grupo carboxilo (COO). Es posible identificar el ácido mediante la adición de un grupo H al átomo de O en el grupo carboxilo. Aprendimos que la primera parte del nombre de un éster indica la porción del ácido y la segunda indica la porción del alcohol. El nombre se conforma con la manera en que el éster experimenta hidrólisis en una base, y reacciona con la base para formar un alcohol y un anión carboxilato.

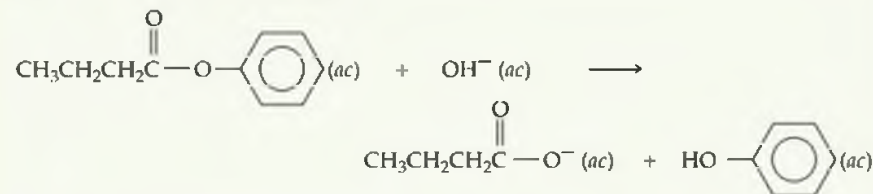
Resolución:

(a) Este éster se deriva a partir del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). Por lo tanto su nombre es benzoato de etilo. La ecuación neta iónica para la reacción del benzoato de etilo con el ion hidróxido es



Los productos son el ion benzoato y el etanol.

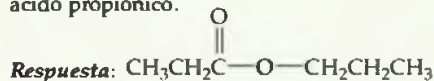
(b) Este éster se deriva del fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) y ácido butanoico (por lo general llamado ácido butírico) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). El residuo del fenol se llama grupo fenilo. Por lo tanto el éster se llama butirato de fenilo. La ecuación iónica neta para la reacción del butirato de fenilo con el ion hidróxido es



Los productos son ion butirato y fenol.

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula estructural para el éster que se forma a partir de alcohol propílico y ácido propiónico.



Aminas y amidas

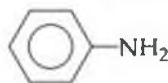
Las *aminas* son bases orgánicas. (Sección 16.7) Tienen la fórmula general R_3N , donde R puede ser H o un grupo hidrocarburo, como en los ejemplos siguientes:



Etilamina

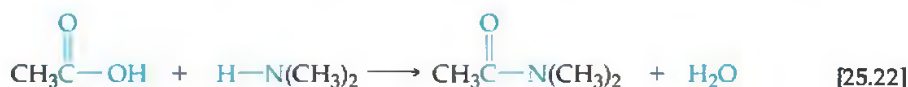


Trimetilamina



Fenilamina
Anilina

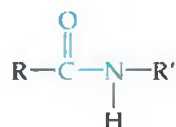
Las aminas que contienen un hidrógeno enlazado al nitrógeno pueden experimentar reacciones de condensación con ácidos carboxílicos para formar **amidas**:



Es posible considerar que el grupo funcional amida se deriva a partir de un ácido carboxílico con un grupo NR_2 que reemplaza al OH del ácido, como en estos ejemplos adicionales:



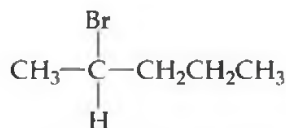
El enlace amida



donde R y R' son grupos orgánicos, es el grupo funcional clave en las estructuras de las proteínas, como veremos en la sección 25.7.

25.5 QUIRALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA

Una molécula que posee una imagen especular con la que no se puede superponer se denomina **quiral** (del griego *cheir*, "mano"). ∞ (Sección 24.4) Los compuestos que contienen átomos de carbono unidos a cuatro grupos distintos son inherentemente quirales. Al átomo de carbono unido a cuatro diferentes grupos se le conoce como *centro quiral*. Por ejemplo, la fórmula estructural del 2-bromopentano es



▲ **Figura 25.20** Las dos formas enantioméricas del 2-bromopentano. Los isómeros que son imágenes especulares no son superponibles entre sí.

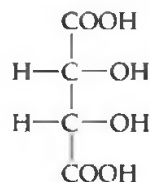
Los cuatro grupos unidos al segundo carbono son diferentes, lo que hace a ese carbono un centro quiral. La figura 25.20 ◀ ilustra las dos imágenes especulares no superponibles de esta molécula. Si imaginamos mover la molécula de la izquierda hacia la derecha y voltearla de cualquier forma posible, concluirá que no puede superponerla sobre la molécula de la derecha. Las imágenes especulares no superponibles se conocen como isómeros ópticos o **enantiómeros**. ∞ (Sección 24.4) Los químicos orgánicos utilizan las notaciones R y S para diferenciar las dos formas. No tenemos que ahondar en las reglas para decidir la notación.

Los enantiómeros, como las dos formas del 2-bromopentano que aparecen en la figura 25.20, tienen propiedades físicas idénticas, como puntos de fusión y ebullición, y propiedades químicas idénticas cuando reaccionan con reactivos no quirales. Sólo en un ambiente quiral muestran comportamientos distintos. Una de las propiedades más interesantes de las sustancias quirales es que sus disoluciones pueden rotar el plano de la luz polarizada, como explicamos en la sección 24.4.

La quiralidad es muy común en las sustancias orgánicas. Sin embargo, no se observa con frecuencia, ya que cuando se sintetiza una sustancia quiral en una reacción química típica, se forman las dos especies enantioméricas exactamente en la misma cantidad. La mezcla resultante de los isómeros se conoce como mezcla *racémica*.

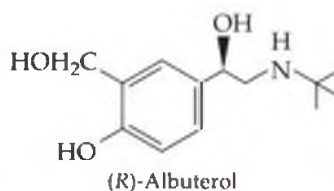
Una mezcla racémica de enantiómeros no rota el plano de la luz polarizada debido a que las dos formas hacen que la luz gire en la misma medida en sentidos opuestos. ∞ (Sección 24.4)

Las sustancias presentes en la naturaleza con frecuencia se encuentran como un solo enantiómero. Un ejemplo es el ácido tartárico, el cual tiene la fórmula estructural*



Este compuesto no tiene uno, sino dos centros quirales. Los dos átomos internos de carbono están unidos a cuatro grupos diferentes. El ácido tartárico se encuentra en la naturaleza como ácido libre o como una sal de calcio o potasio, en extractos de fruta y en especial en forma de cristales que se depositan durante la fermentación del vino. La forma presente en la naturaleza es ópticamente activa en disolución. El ácido tartárico es representativo; muchas moléculas de importancia biológica son quirales. En la sección 25.7 analizaremos los aminoácidos, los cuales son quirales (excepto la glicina) y se encuentran en la naturaleza como uno solo de los enantiómeros.

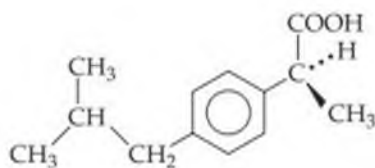
Muchos medicamentos de importancia para la medicina humana son sustancias quirales. Cuando un medicamento se administra como una mezcla racémica, con frecuencia sucede que sólo uno de los enantiómeros tiene resultados benéficos. El otro resulta casi o totalmente inerte, o puede incluso tener un efecto dañino. Por esta razón, en los últimos años se ha prestado mucha atención a los métodos para sintetizar el enantiómero deseado de los medicamentos quirales. La síntesis de sólo un enantiómero de una sustancia quiral puede ser muy difícil y costoso, pero las ventajas bien valen el esfuerzo. Las ventas mundiales de medicamentos de un solo enantiómero superan los 125 mil millones de dólares anualmente! Como un ejemplo del comportamiento diferente de los enantiómeros, el medicamento (R)-albuterol (Figura 25.21 ►) es un broncodilatador efectivo que se utiliza para aliviar los síntomas del asma. El enantiómero (S)-albuterol no sólo es ineficaz como broncodilatador, sino que en realidad contrarresta los efectos del (R)-albuterol. Como otro ejemplo, el analgésico no esteroide ibuprofeno (comercializado bajo las marcas Advil™, Motrin™ y Nuprin™) es una molécula quiral que en general se vende como la mezcla racémica. Sin embargo, una preparación que contenga sólo el enantiómero más activo, (S)-ibuprofeno (Figura 25.22 ▼), alivia el dolor y reduce la inflamación más rápido que la mezcla racémica. Por esta razón, la versión quiral del fármaco podría con el tiempo reemplazar a la mezcla racémica.



▲ **Figura 25.21 (R)-Albuterol.** Este compuesto, el cual actúa como broncodilatador en pacientes con asma, es uno de los miembros de un par de isómeros ópticos. El otro miembro, (S)-albuterol, no tiene el mismo efecto fisiológico.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los requerimientos de los cuatro grupos unidos a un átomo de carbono para que éste sea un centro quiral?



▲ **Figura 25.22 (S)-Ibuprofeno.** Para aliviar el dolor y reducir la inflamación, la capacidad de este enantiómero supera en gran medida la del isómero (R).

*Luis Pasteur descubrió la quiralidad mientras estudiaba muestras cristalinicas de sales de ácido tartárico.

25.6 INTRODUCCIÓN A LA BIOQUÍMICA

Los diversos tipos de grupos funcionales orgánicos que explicamos en la sección 25.4 generan una gran variedad de moléculas con reactividades químicas muy específicas. En ningún otro campo es tan evidente esta especificidad como en el de la *bioquímica*, la química de los organismos vivos.

Antes de que expliquemos las moléculas bioquímicas, podemos hacer algunas observaciones generales. Como veremos, muchas moléculas de importancia biológica son muy grandes. La síntesis de estas moléculas es un aspecto notable de la bioquímica, que impone grandes demandas en los sistemas químicos de los organismos vivos. Los organismos forman biomoléculas a partir de sustancias mucho más pequeñas y sencillas que están disponibles fácilmente en la biosfera. La síntesis de moléculas grandes requiere energía, ya que la mayoría de las reacciones son endotérmicas. La fuente última de esta energía es el Sol. Los mamíferos y otros animales en esencia no tienen capacidad para utilizar directamente la energía solar, en cambio, dependen de la fotosíntesis de las plantas para proveer la mayor parte de sus necesidades energéticas. [∞ \(Sección 24.2\)](#)

Además de necesitar grandes cantidades de energía, los organismos vivos son muy organizados. La complejidad de todas las sustancias que forman incluso los organismos unicelulares más sencillos y las relaciones entre todos los diversos procesos químicos que ocurren son en verdad sorprendentes. En términos de termodinámica este alto grado de organización significa que la entropía de los sistemas vivos es mucho menor que la entropía de la mezcla aleatoria de materias primas con las que se forman los sistemas. Por lo tanto, los sistemas vivos deben trabajar continuamente en contra de la tendencia espontánea a aumentar de entropía, que es una característica de todos los sistemas organizados. El mantenimiento de un alto grado de orden impone requerimientos adicionales de energía en los organismos (tal vez desee repasar la segunda ley de la termodinámica, la cual explicamos en la sección 19.3 y en el recuadro de “La química y la vida” de esa sección).

Le hemos presentado algunas aplicaciones bioquímicas importantes de los conceptos químicos fundamentales en los ensayos de “La química y la vida” que aparecen a lo largo de este libro. En la lista del contenido de este libro incluye un resumen completo de los temas que se abordan y su ubicación en el texto. El resto de este capítulo se propone que sea sólo una breve introducción a otros aspectos de la bioquímica. Sin embargo, verá que surgen algunos patrones. Por ejemplo, la formación de los enlaces por puente de hidrógeno, [∞ \(Sección 11.2\)](#) son críticos para las funciones de muchos sistemas bioquímicos, y la geometría de las moléculas puede regir su importancia y actividad biológica. Muchas de las moléculas grandes de los sistemas vivos son polímeros (Sección 12.6) de moléculas mucho más pequeñas. Estos **biopolímeros** se clasifican en tres grandes categorías: proteínas, polisacáridos (carbohidratos) y ácidos nucleicos. Los lípidos forman otro tipo común de moléculas en los sistemas vivos, pero en general son moléculas grandes, no biopolímeros.

25.7 PROTEÍNAS

Las **proteínas** son sustancias macromoleculares presentes en todas las células vivas. Aproximadamente el 50% del peso seco de nuestro cuerpo es proteína. Las proteínas funcionan como los componentes estructurales principales en los tejidos animales; son parte fundamental de la piel, uñas, cartílagos y músculos. Otras proteínas catalizan reacciones, transportan oxígeno, actúan como hormonas para regular procesos corporales específicos y realizan otras funciones. Cualquiera que sea su función, todas las proteínas son químicamente similares, están compuestas por los mismas unidades básicas estructurales, llamadas **aminoácidos**.

Aminoácidos

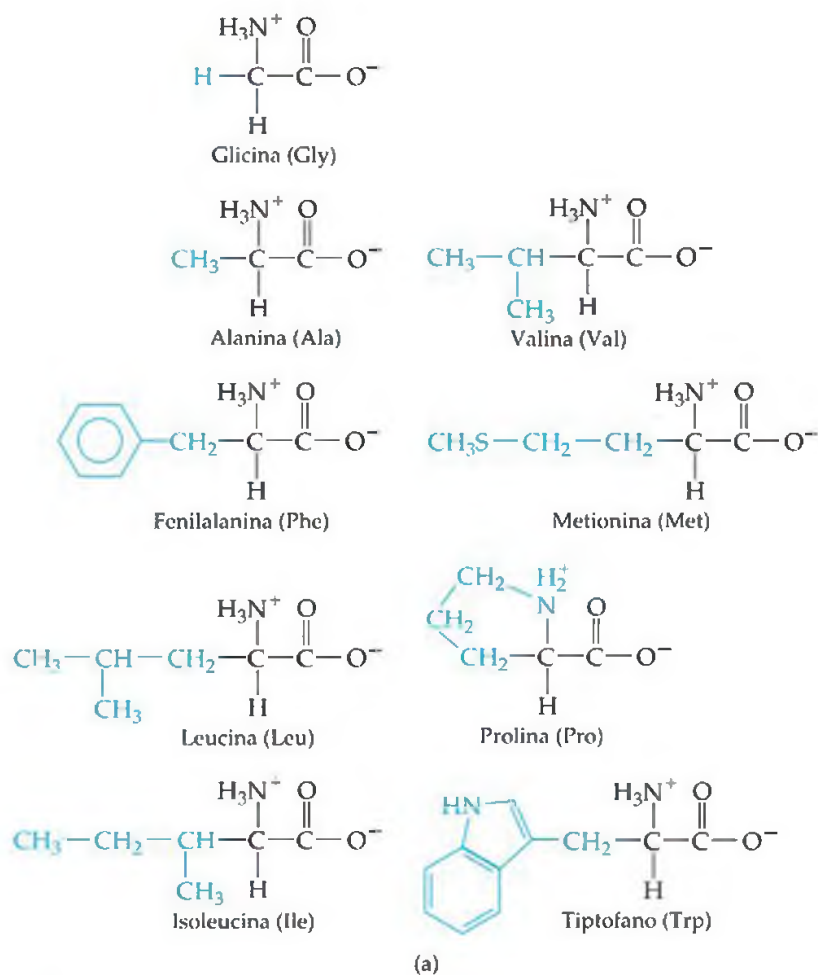
Las unidades básicas estructurales de todas las proteínas son los α -aminoácidos, los cuales son sustancias en las que el grupo amino se localiza en el átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo ácido carboxílico. Por lo tanto, siempre hay un

átomo de carbono entre el grupo amino y el grupo ácido carboxílico. La fórmula general de un α -aminoácido se representa de las siguientes formas:



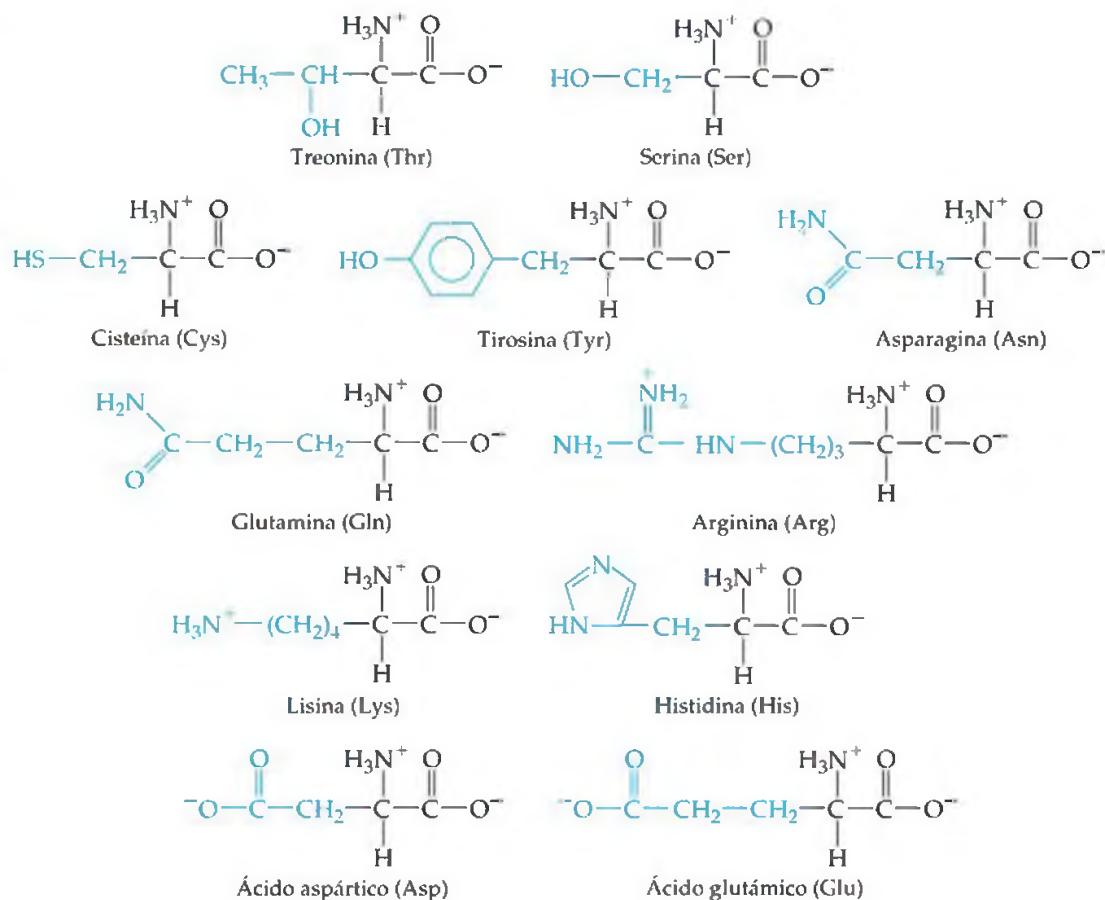
La forma doblemente ionizada, llamada zwitterion (ion dipolo), en general predomina en valores casi neutros de pH. Esta forma es el resultado de la transferencia de un protón del grupo ácido carboxílico hacia el grupo amino básico. (Sección 16.10: "La química y la vida: comportamiento anfótero de los aminoácidos")

Los aminoácidos difieren unos de otros en cuanto a la naturaleza de sus grupos R. En la naturaleza se han identificado 22 aminoácidos. La figura 25.23 $\blacktriangledown$ muestra las fórmulas estructurales de los 20 aminoácidos que se encuentran en las proteínas de nuestro cuerpo. Aquellos aminoácidos en los que el grupo lateral es relativamente no polar aparecen en la figura 25.23(a). Los que contienen un grupo lateral relativamente polar o con carga aparecen en la figura 25.23(b) $\blacktriangledown$. Nuestro cuerpo puede sintetizar 10 de los aminoácidos en cantidades suficientes para satisfacer nuestras necesidades. Los otros 10 deben ingerirse y se les conoce como *aminoácidos esenciales* debido a que son componentes necesarios de nuestra dieta.

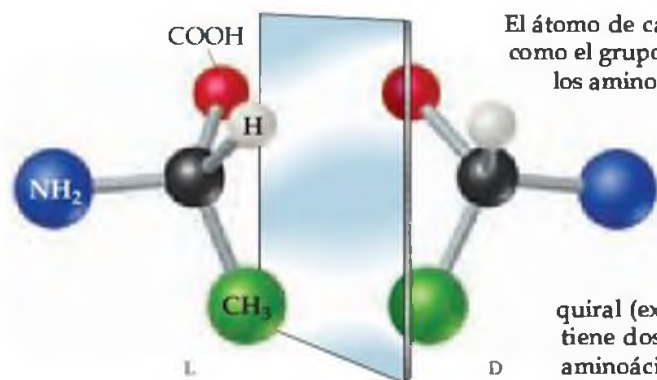


▲ Figura 25.23(a) Los nueve aminoácidos que se encuentran en el cuerpo humano que contienen grupos laterales hidrofóbicos relativamente no polares. Los ácidos aparecen en la forma de zwitterion (ion dipolo) en la que existen en agua a un pH casi neutro. Los nombres de cada aminoácido se abrevian utilizando tres letras de su nombre y se escribe entre paréntesis.

► **Figura 25.23(b)** Los 11 aminoácidos que se encuentran en el cuerpo humano que contienen grupos laterales polares. Los ácidos aparecen en forma de zwitterion (ion dipolo) en la que existen en agua a un pH casi neutro. Los nombres de cada aminoácido se abrevian utilizando tres letras de su nombre y se escribe entre paréntesis.



(b)



▲ **Figura 25.24** Enantiómeros de la alanina. El carbono central de la alanina es quiral y por lo tanto tiene dos enantiómeros, los cuales por definición son imágenes especulares que no se superponen entre sí.

El átomo de carbono α de los aminoácidos, el cual tiene tanto el grupo amino como el grupo carboxilo, tiene cuatro grupos distintos unidos a él. Por lo tanto, los aminoácidos son quirales (excepto la glicina, la cual tiene dos hidrógenos unidos al carbono central). La figura 25.24 muestra los dos enantiómeros del aminoácido alanina. Por razones históricas, las dos formas enantioméricas de los aminoácidos en general se distinguen mediante las letras D (del latín *dexter*, "derecha") y L (del latín *laevus*, "izquierda"). Casi todos los aminoácidos que por lo regular se encuentran en los organismos vivos son "levógiros", es decir, todos tienen la configuración L en el centro quiral (excepto la glicina, la cual no es quiral porque su carbono central tiene dos hidrógenos unidos). La principal excepción al dominio de los aminoácidos L en la naturaleza son las proteínas que forman las paredes celulares de las bacterias, las cuales pueden contener cantidades considerables de los isómeros D.

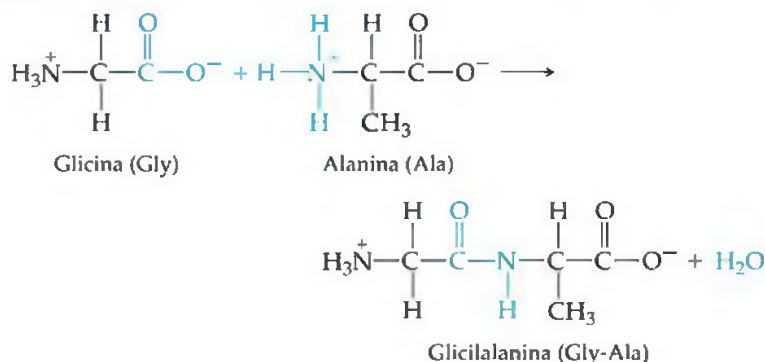
Polipéptidos y proteínas

Los aminoácidos se enlazan entre sí para formar proteínas por medio de grupos amida, uno de los grupos funcionales presentados en la sección 25.4:

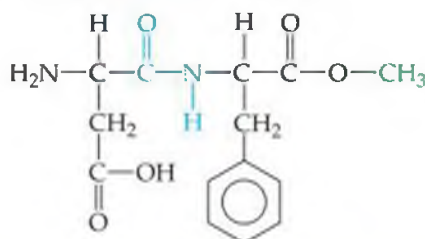


Cada uno de estos grupos amida se conoce como **enlace peptídico** cuando está formado por aminoácidos. Un enlace peptídico se forma mediante una reacción de condensación entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino de otro

aminoácido. Por ejemplo, la alanina y la glicina pueden reaccionar para formar el dipéptido glicilalanina:



El aminoácido que proporciona el grupo carboxilo para la formación de un enlace peptídico se nombra primero, con la terminación *-il*, y después se nombra el aminoácido que proporciona el grupo amino. De acuerdo con las abreviaturas de tres letras de los aminoácidos que aparecen en la figura 25.23, la glicilalanina se abrevia como Gly-Ala. En esta notación se entiende que el grupo amino que no ha reaccionado se encuentra a la izquierda y el grupo carboxilo que no ha reaccionado a la derecha. El edulcorante artificial *aspartame* (Figura 25.25 ►) es el éster metílico del dipéptido del ácido aspártico y la fenilalanina:



► **Figura 25.25** Productos que endulzan. El edulcorante artificial aspartame es el éster metílico de un dipéptido.

■ EJERCICIO RESUELTO 25.7 | Cómo dibujar la fórmula estructural de un tripéptido

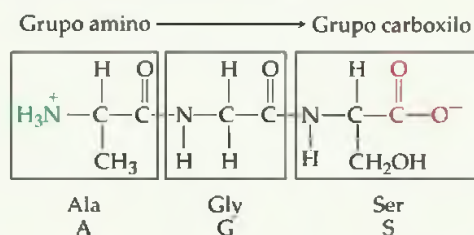
Dibuje la fórmula estructural completa de la alanilglicilserina, o Ala-Gly-Ser.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el nombre de una sustancia con enlaces peptídicos y se nos pide escribir su fórmula estructural completa.

Estrategia: El nombre de esta sustancia sugiere que se han enlazado tres aminoácidos, la alanina, la glicina y la serina para formar un *tripéptido*. Observe que se ha añadido la terminación *-il* a cada aminoácido, excepto en el último, la serina. Por convención, la secuencia de aminoácidos que forman péptidos y proteínas se escriben partiendo del extremo que tiene nitrógeno hacia el extremo que tiene carbono: el primer aminoácido que se nombra (en este caso la alanina) tiene un grupo amino libre y el último que se nombra (la serina) tiene un grupo carboxilo libre. Por lo tanto, construimos la fórmula estructural del tripéptido a partir de sus unidades básicas, los tres aminoácidos (Figura 25.23).

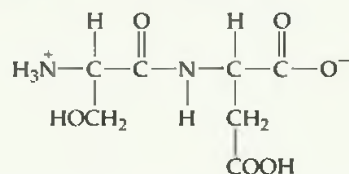
Resolución: Primero combinamos el grupo carboxilo de la alanina con el grupo amino de la glicina para formar un enlace peptídico y después el grupo de la glicina con el grupo amino de la serina para formar otro grupo peptídico. El tripéptido resultante consiste en tres “unidades básicas” conectadas por enlaces peptídicos:



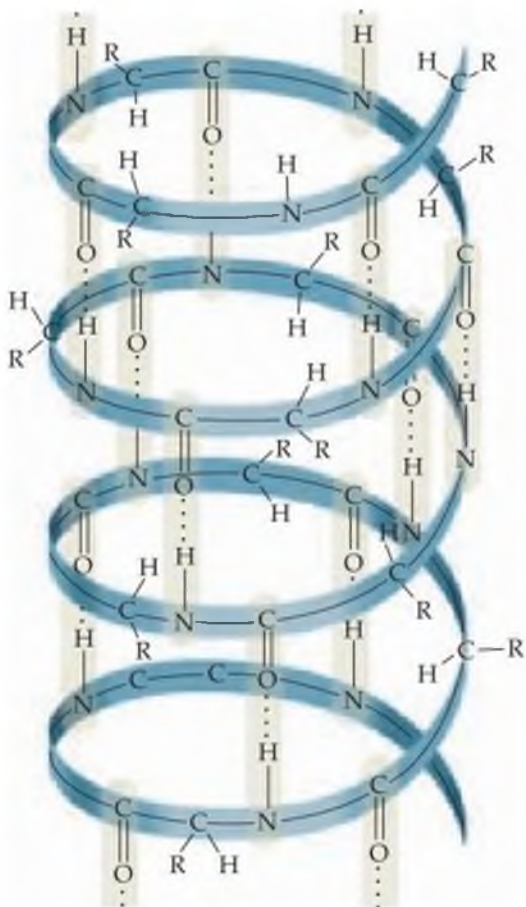
Este tripéptido se abrevia como Ala-Gly-Ser.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

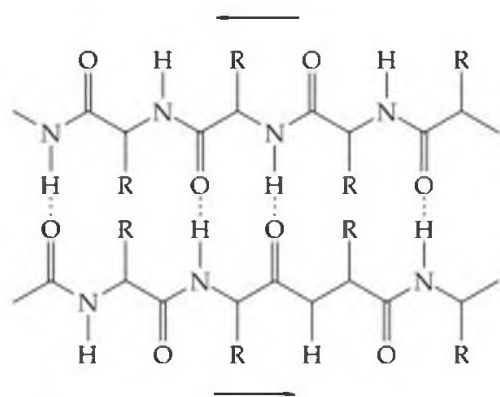
Indique el nombre y la abreviatura del dipéptido que tiene la siguiente estructura:



Respuesta: Ácido serilaspartico, Ser-Asp.



▲ **Figura 25.26** Estructura α -helicoidal de una proteína. El símbolo R representa a cualquiera de las diversas cadenas laterales que se muestran en la figura 25.23.



▲ **Figura 25.27** Estructura de hoja β de una proteína. El símbolo R representa a cualquiera de las diversas cadenas laterales que se muestran en la figura 25.23.

Los **polipéptidos** se forman cuando un gran número de aminoácidos se unen por medio de enlaces peptídicos. Las proteínas son moléculas de polipéptidos lineales (es decir, sin ramificaciones) con pesos moleculares que varían de los 6000 hasta más de 50 millones de uma. Debido a que en las proteínas hay más de 22 aminoácidos diferentes enlazados y a que las proteínas consisten en cientos de aminoácidos, el número de arreglos posibles de aminoácidos en las proteínas es casi ilimitado.

Estructura de las proteínas

El arreglo o secuencia de los aminoácidos a lo largo de una cadena proteínica se conoce como **estructura primaria**. La estructura primaria da a la proteína su identidad única. Un cambio incluso en un aminoácido puede alterar las características bioquímicas de la proteína. Por ejemplo, la anemia drepanocítica es un desorden genético que resulta de un solo reemplazo en la cadena proteínica de la hemoglobina. La cadena que se ve afectada contiene 146 aminoácidos. La sustitución de un solo aminoácido con una cadena lateral de hidrocarburos por uno que tiene un grupo funcional ácido en la cadena lateral altera las propiedades de solubilidad de la hemoglobina, lo que obstruye el flujo normal de la sangre. ∞ (Sección 13.6: “La química y la vida: Anemia drepanocítica”)

Las proteínas de los organismos vivos no son simplemente cadenas largas y flexibles con formas aleatorias, sino que las cadenas se enrollan en estructuras particulares de acuerdo con los mismos tipos de fuerzas intermoleculares que aprendimos en el capítulo 11. La **estructura secundaria** de una proteína se refiere a cómo se orientan los segmentos de la cadena proteínica en un patrón regular.

Uno de los arreglos más importantes y comunes de estructuras secundarias es el de **hélice α** , propuesta por primera vez por Linus Pauling y R.B. Corey. La figura 25.26 ◀ muestra el arreglo de hélice de forma esquemática. Imagine que enrollamos una cadena proteínica larga en forma helicoidal alrededor de un cilindro largo. La hélice mantiene su posición gracias a las interacciones por puente de hidrógeno entre los enlaces N—H y los oxígenos de grupos carbonilo cercanos en el esqueleto amida de la proteína; los grupos R no están involucrados. El grado de inclinación de la hélice y el diámetro del cilindro deben ser tales que (1) ningún ángulo de enlace presente tensión y (2) los grupos funcionales N—H y C=O de vueltas adyacentes estén en posiciones adecuadas para formar enlaces por puentes de hidrógeno. Un arreglo de este tipo es posible para algunos aminoácidos en la cadena, pero no para otros. Las moléculas proteínicas grandes pueden contener segmentos de la cadena que tienen un arreglo α -helicoidal intercalado con secciones en las que la cadena está enrollada de forma aleatoria.

Otro patrón estructural común de las proteínas es la **hoja beta (β)**. Las hojas beta están formadas por dos cadenas de péptidos que enlazan por puentes de hidrógeno sus esqueletos de grupos amida de forma más parecida a un cierre que a una espiral helicoidal alfa (Figura 25.27 ◀). Una sola cadena proteínica puede formar una hoja β si tiene una espiral flexible conectando los dos patrones de hojas β .

PIÉNSELO UN POCO

Si calienta una proteína para romper los enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares, ¿se mantendrá la estructura de hélice α o de hoja β ?

Las proteínas no son biológicamente activas a menos que se encuentren en disolución en una forma específica. El proceso mediante el cual la proteína adopta su forma biológicamente activa se conoce como **plegamiento**. A la forma general de una proteína en su forma plegada (definida por todos sus pliegues, vueltas y secciones α helicoidales que parecen bastones, hojas beta o componentes espirales flexibles) se le conoce como **estructura terciaria**. La figura 24.11 muestra la estructura terciaria de la mioglobina, una proteína con un peso molecular de aproximadamente 18,000 uma y que contiene un grupo hemo. (Sección 24.2) Observe que algunas secciones de la proteína consisten en hélices α .

La mioglobina es una **proteína globular**, es decir, una que se pliega para adoptar una forma compacta y aproximadamente esférica. Las proteínas globulares en general son solubles en agua y poseen movilidad dentro de las células; tienen funciones no estructurales, como combatir la invasión de objetos extraños, transportar y almacenar oxígeno, y actuar como catalizadores. Las **proteínas fibrosas** forman un segundo tipo de proteínas. En estas sustancias las largas espirales se alinean de forma más o menos paralela para formar largas fibras insolubles en agua. Las proteínas fibrosas proporcionan integridad estructural y fuerza a muchos tipos de tejido y son los componentes principales de los músculos, tendones y pelo. Las proteínas más largas conocidas, superan los 27,000 aminoácidos de longitud, son las proteínas musculares llamadas titinas.

La estructura terciaria de una proteína se mantiene a través de muchas interacciones distintas. Ciertos plegamientos de la cadena proteínica generan arreglos de menor energía (más estables) que otros patrones de plegamiento. Por ejemplo, una proteína globular disuelta en una disolución acuosa se pliega de tal forma que las partes de hidrocarburos no polares quedan “escondidas” dentro de la molécula, lejos de las moléculas polares de agua. Sin embargo, la mayoría de las cadenas laterales más polares ácidas y básicas se proyectan en la disolución en donde pueden interactuar con moléculas de agua a través de interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo o enlaces por puente de hidrógeno.

Uno de los tipos de proteínas más importantes es el de las **enzimas**, grandes moléculas proteínicas que funcionan como catalizadores. (Sección 14.7) Las enzimas generalmente sólo catalizan reacciones muy específicas. Su estructura terciaria en general indica que sólo ciertas moléculas de sustrato pueden interactuar con el sitio activo de la enzima (Figura 25.28 ▶).

▼ **Figura 25.28 Una enzima y su sustrato.** Estructura de una enzima generada por computadora, la cual muestra el esqueleto de carbono como un listón verde. El sustrato (violeta) se muestra en el sitio activo.



La química y la vida

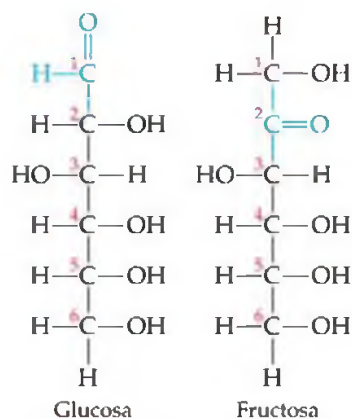
LOS ORÍGENES DE LA QUIRALIDAD EN LOS SISTEMAS VIVOS

La presencia de “un sentido hacia la izquierda o hacia la derecha” en las moléculas que forman los sistemas vivos es una característica fundamental de la vida en la Tierra. A la insistencia de la naturaleza en una sola forma quiral de las moléculas de la vida se le llama **homoquiralidad**. ¿Cómo surgió el predominio de los aminoácidos L? ¿Por qué las hélices naturales de las proteínas y el ADN, las cuales explicaremos en la sección 25.10, son hélices que dan vuelta hacia la derecha? La homoquiralidad pudo haber surgido al azar en el curso de la evolución, o porque fue “sembrada” de alguna forma al principio de la vida. Una teoría es que la quiralidad se introdujo a principios de la historia de la evolución de la Tierra, mediante la siembra de aminoácidos quirales que llegaron al planeta desde el espacio exterior.

Al analizar el meteorito Murchinson, el cual cayó en la Tierra en 1969, se reveló la presencia de aminoácidos. En el caso de algunos aminoácidos, aparentemente existe un excedente de la forma L. Una teoría propone que los aminoácidos quirales pudieron haberse sintetizado en el espacio interestelar por la acción de

la luz estelar circularmente polarizada.* Astrónomos de Australia recientemente observaron la polarización circular de la luz infrarroja en una región de nacimiento intensivo de estrellas en la nebulosa de Orión. Estos científicos calculan que la luz visible y ultravioleta proveniente de esta fuente podría tener un grado similar de polarización circular. Si se polariza circularmente a la luz que tiene la energía suficiente para romper enlaces químicos, podría originar nuevas moléculas quirales con una preferencia por un enantiómero con respecto al otro. Tal vez la homoquiralidad que observamos en la actualidad en la Tierra surgió a partir de moléculas que se formaron en el espacio interestelar cuando el planeta era joven, a través de un proceso de amplificación y refinamiento en el transcurso del desarrollo evolutivo.

*La luz circularmente polarizada es semejante a la luz polarizada en un plano, como muestra la figura 24.21, excepto que el plano gira continuamente ya sea hacia la izquierda o hacia la derecha. Por lo tanto, en cierto sentido, esta luz polarizada es quiral.



▲ **Figura 25.29** Estructura lineal de la glucosa y la fructosa.

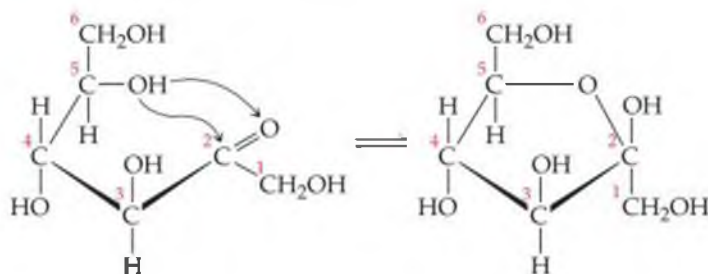
25.8 CARBOHIDRATOS

Los carbohidratos son un tipo importante de sustancias presentes en la naturaleza que se encuentran tanto en materia vegetal como animal. El nombre **carbohidrato** (hidrato de carbono) proviene de las fórmulas empíricas de la mayoría de las sustancias de este tipo, las cuales pueden escribirse como $C_x(H_2O)_y$. Por ejemplo, la **glucosa**, el carbohidrato más abundante, tiene la fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$ o $C_6(H_2O)_6$. Los carbohidratos en realidad no son hidratos de carbono, sino aldehídos y cetonas polihidroxilados. Por ejemplo, la glucosa es un azúcar aldehídico de seis carbonos, mientras que la **fructosa**, el azúcar presente en muchos frutos, es un azúcar cetónico de seis carbonos (Figura 25.29 ◀).

La glucosa, que tiene grupos funcionales alcohol y aldehído, y que tiene un esqueleto flexible y razonablemente largo, puede reaccionar consigo misma para formar una estructura anular (de anillo) de seis miembros, como muestra la figura 25.30 ▼. De hecho, sólo un pequeño porcentaje de las moléculas de glucosa se encuentran en forma de cadena abierta en disoluciones acuosas. Aunque el anillo con frecuencia se dibuja como si fuera plano, las moléculas en realidad no son planas, ya que los ángulos de enlace alrededor de los átomos de C y O en el anillo forman un tetraedro.

La figura 25.30 muestra que la estructura anular de la glucosa puede tener dos orientaciones relativas. En la forma α el grupo OH del carbono 1 y el grupo CH_2OH del carbono 5 apuntan hacia direcciones opuestas; en la forma β éstos apuntan hacia la misma dirección. Aunque la diferencia entre las formas α y β puede parecer mínimas, tiene enormes consecuencias biológicas. Como veremos pronto, este pequeño cambio en la estructura representa la gran diferencia entre las propiedades del almidón y las de la celulosa.

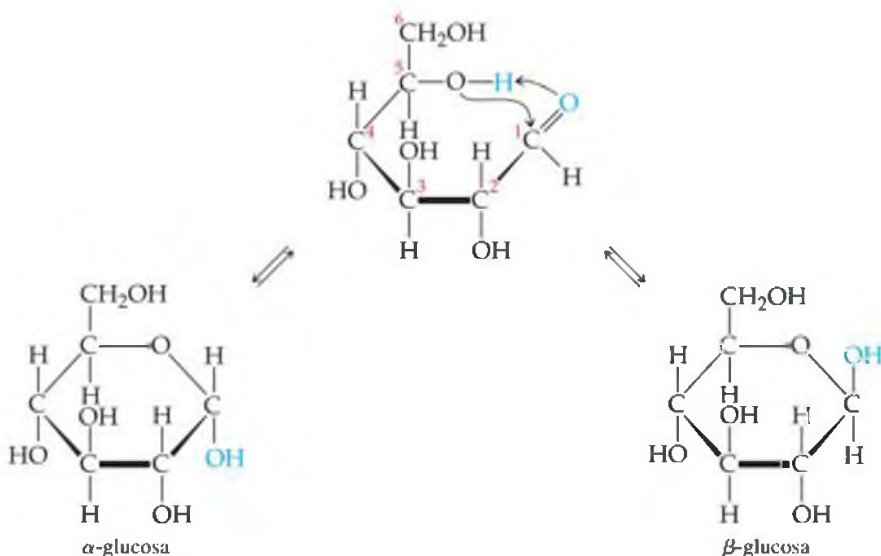
La fructosa puede hacerse cíclica para formar anillos de cinco o seis miembros. El anillo de cinco miembros se forma cuando el grupo OH del carbono 5 reacciona con el grupo carbonilo del carbono 2:



El anillo de seis miembros resulta de la reacción entre el grupo OH del carbono 6 y el grupo carbonilo del carbono 2.

► **Figura 25.30** Glucosa cíclica.

El grupo carbonilo de una molécula de glucosa puede reaccionar con uno de los grupos hidroxilo para formar cualquiera de las dos estructuras anulares de seis miembros, designadas como α y β .



EJERCICIO RESUELTO 25.8 | Identificación de centros quirales

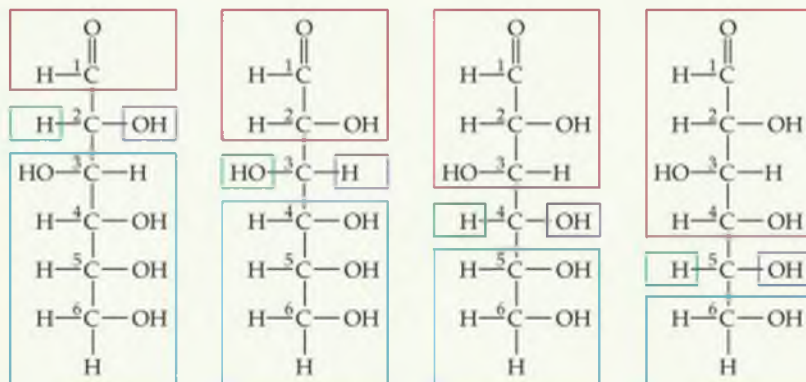
¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la glucosa (Figura 25.29)?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la estructura de la glucosa y se nos pide determinar el número de carbonos quirales en la molécula.

Estrategia: Un carbono quiral tiene cuatro grupos diferentes unidos a él (Sección 25.5). Debemos identificar esos átomos de carbono en la glucosa.

Resolución: Los átomos de carbono numerados como 2, 3, 4 y 5 tienen cuatro grupos diferentes unidos a ellos, como vemos a continuación:



Por lo tanto, hay cuatro átomos de carbono quirales en la molécula de glucosa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

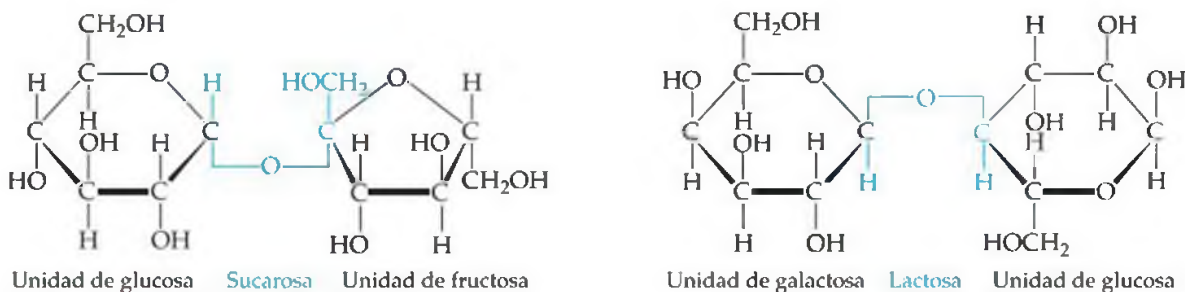
¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la fructosa (Figura 25.29)?

Respuesta: Tres.

Disacáridos

Tanto la glucosa como la fructosa son ejemplos de **monosacáridos**, azúcares sencillos que no pueden separarse en moléculas más pequeñas por hidrólisis con ácidos acuosos. Dos unidades de monosacáridos pueden unirse mediante una reacción de condensación para formar un **disacárido**. La figura 25.31 muestra las estructuras de dos disacáridos comunes, la **sacarosa** (azúcar de mesa) y la **lactosa** (azúcar de leche).

La palabra **azúcar** nos hace pensar en algo dulce. Todos los azúcares son dulces, pero difieren en el grado de dulzor que percibimos cuando los probamos. La sacarosa es aproximadamente seis veces más dulce que la lactosa, ligeramente más dulce que la glucosa, pero sólo la mitad de dulce que la fructosa. Los disacáridos pueden reaccionar con agua (hidrolizarse) en presencia de un catalizador ácido para formar monosacáridos. Cuando la sacarosa se hidroliza, la mezcla de glucosa y



▲ Figura 25.31 Dos disacáridos. Las estructuras de la sacarosa (izquierda) y la lactosa (derecha).

fructosa que se forma, llamada *azúcar invertido*,* resulta más dulce al gusto que la sacarosa original. El jarabe dulce presente en las frutas enlatadas y en los dulces es principalmente azúcar invertido formado a partir de la hidrólisis de sacarosa adicionada.

Polisacáridos

Los **polisacáridos** están formados por muchas unidades de monosacáridos unidos por un arreglo (o distribución) de enlaces parecido a los que muestran los disacáridos de la figura 25.31. Los polisacáridos más importantes son el almidón, el glucógeno y la celulosa, los cuales se forman a partir de unidades repetidas de glucosa.

El **almidón** no es una sustancia pura. El término se refiere a un grupo de polisacáridos que se encuentra en las plantas. Los almidones funcionan como un método

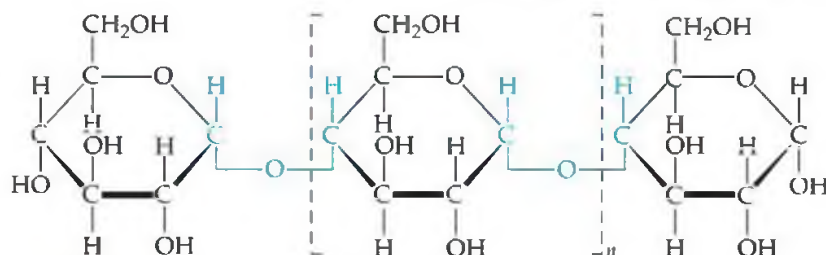
principal para almacenar alimento en las semillas y tubérculos de las plantas. El maíz, las papas, el trigo y el arroz contienen cantidades considerables de almidón. Estos productos vegetales representan fuentes principales para satisfacer las necesidades energéticas alimenticias de los seres humanos. Las enzimas que se encuentran en el sistema digestivo catalizan la hidrólisis de almidón a glucosa.

Algunas moléculas de almidón son cadenas no ramificadas, mientras que otras están ramificadas. La figura 25.32 ◀ ilustra una estructura de almidón no ramificada. En particular, observe que las unidades de glucosa se encuentran en la forma α (es decir, el átomo de oxígeno que actúa como puente está en una posición opuesta al grupo CH_2OH del carbono adyacente).

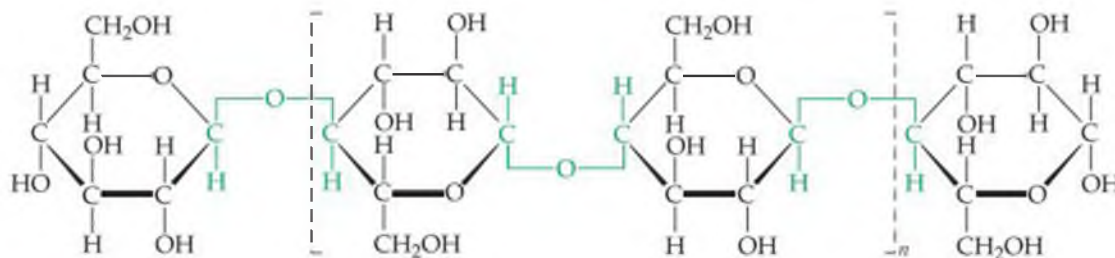
El **glucógeno** es una sustancia parecida al almidón que se sintetiza en el cuerpo de los animales. Las moléculas de glucógeno varían en peso molecular de aproximadamente 5000 a más de 5 millones de uma. El glucógeno actúa como un tipo de banco de energía del cuerpo; se concentra en los músculos y en el hígado. En los músculos funciona como una fuente de energía inmediata; en el hígado funciona como lugar de almacenamiento de glucosa y ayuda a mantener un nivel de glucosa constante en la sangre.

La **celulosa** forma la unidad estructural principal de las plantas. La madera tiene aproximadamente un 50% de celulosa; las fibras de algodón son casi completamente de celulosa. La celulosa consiste en una cadena de unidades de glucosa no ramificada, con pesos moleculares en promedio de más de 500,000 uma. La figura 25.33 ▼ presenta la estructura de la celulosa. A primera vista, esta estructura parece muy similar a la del almidón. Sin embargo, en la celulosa las unidades de glucosa están en la forma β (es decir, el átomo de oxígeno que actúa como puente se encuentra del mismo lado que los grupos CH_2OH).

La diferencia entre el almidón y la celulosa se hace evidente cuando analizamos sus estructuras en una representación tridimensional más realista, como vemos en la figura 25.34 ▶. Las unidades de glucosa individuales tienen relaciones distintas entre sí en ambas estructuras. Debido a esta diferencia fundamental, las enzimas



▲ **Figura 25.32 Estructura de una molécula de almidón.** La molécula consiste en muchas unidades del tipo que se encuentra encerrado entre corchetes, unidas por enlaces de la forma α (es decir, los enlaces C—O de los carbonos enlazantes se encuentran en el lado opuesto del anillo con respecto a los grupos CH_2OH).



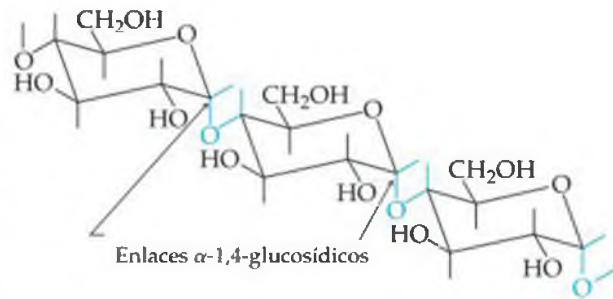
▲ **Figura 25.33 Estructura de la celulosa.** Al igual que el almidón, la celulosa es un polímero. La unidad de repetición aparece entre corchetes. Los enlaces de la celulosa son de la forma β , a diferencia de los del almidón (vea la figura 25.32).

*El término *azúcar invertido* proviene del hecho de que la rotación del plano de la luz polarizada generada por la mezcla de glucosa-fructosa se da en sentido opuesto, o invertido, a la rotación producida por la disolución de sacarosa.

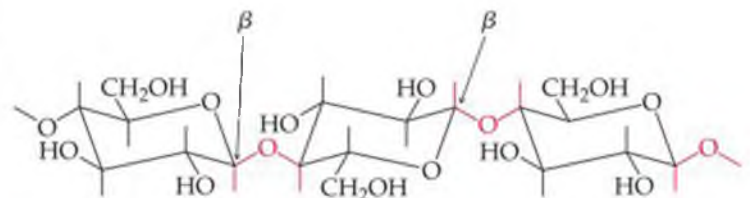
que hidrolizan con facilidad el almidón no hidrolizan la celulosa. Por lo tanto, podría comer una libra de celulosa sin obtener valor calórico alguno de ella, no obstante que el calor de combustión por unidad de peso es en esencia el mismo en la celulosa y en el almidón. En contraste, una libra de almidón representaría una ingesta calórica considerable. La diferencia es que el almidón se hidroliza a glucosa, la cual al final se oxida y libera energía. Sin embargo, las enzimas del cuerpo no hidrolizan con facilidad la celulosa, por lo que pasa a través del sistema digestivo relativamente sin cambio. Muchas bacterias contienen enzimas, llamadas celulasas, que hidrolizan la celulosa. Estas bacterias se encuentran en los sistemas digestivos de los animales que pastan, como el ganado, que utilizan la celulosa como alimento.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipo de enlaces esperarías que unieran las moléculas de azúcar del glucógeno?



(a) Almidón



(b) Celulosa

25.9 LÍPIDOS

Los **lípidos** son otro tipo importante de moléculas biológicas. Los lípidos son no polares y los organismos los utilizan para almacenar energía a largo plazo (grasas, aceites) y como elementos de estructuras biológicas (fosfolípidos, membranas celulares, ceras).

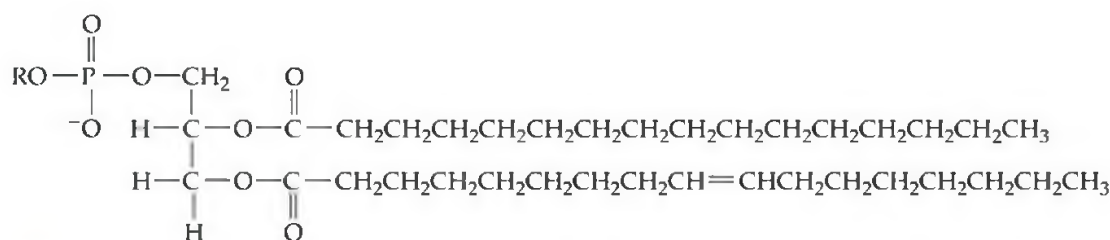
En el caso de los organismos vertebrados como nosotros, el glucógeno en exceso se convierte en grasa para el almacenamiento de largo plazo. Las plantas por lo general almacenarán energía en forma de aceites. Tanto las grasas como los aceites se derivan químicamente del glicerol y tres ácidos grasos de cadena larga (Figura 25.35 ♥); los ácidos grasos son ácidos carboxílicos (RCOOH) en los que R es una cadena de hidrocarburos con al menos cuatro carbonos.

En el caso de los ácidos grasos (y las grasas saturadas derivadas de ellos) los grupos R son alcanos. Los ácidos grasos saturados, como la manteca, comúnmente son sólidos a temperatura ambiente y son menos reactivos que las grasas insaturadas. En los ácidos grasos insaturados (y las grasas insaturadas que se derivan de ellos), los grupos R son alquenos. La nomenclatura *cis* y *trans* que aprendimos antes para los alquenos es la misma en este caso: las grasas *trans* tienen Hs en los extremos opuestos del enlace doble $C=C$, y las grasas *cis* tienen Hs en los mismos lados del enlace doble $C=C$. Las grasas insaturadas (como el aceite de oliva y el de cacahuete) en general son líquidos a temperatura ambiente y con más frecuencia se encuentran en las plantas. Por ejemplo, el componente principal (aproximadamente 60-80%)

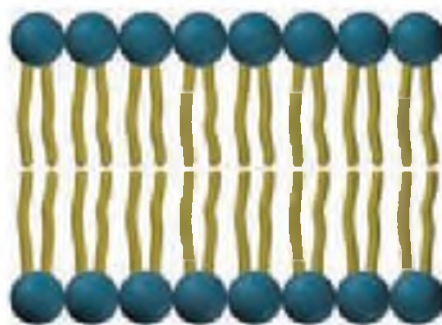
▲ Figura 25.34 Diferencias estructurales entre el almidón y la celulosa. Estas representaciones muestran los arreglos geométricos de los enlaces en torno de cada átomo de carbono. Los anillos de glucosa están orientados de forma distinta entre ellos en las dos estructuras.

▼ **Figura 25.35 Estructuras de grasas seleccionadas.** Las grasas son derivados de moléculas de glicerol y ácidos grasos.





▲ **Figura 25.36 Estructura de los fosfolípidos.** Los fosfolípidos están muy relacionados con las grasas. Ellos forman bicapas que son los componentes fundamentales de las membranas celulares.



▲ **Figura 25.37 La membrana celular.**

Las células vivas están revestidas por membranas que en general están formadas por bicapas de fosfolípidos. La estructura de bicapa es estabilizada por las interacciones favorables de las colas hidrofóbicas de los fosfolípidos alejados del agua, mientras que las cabezas de grupos con carga se orientan hacia el agua que se encuentra fuera y dentro de la célula.

del aceite de oliva es ácido oleico, *cis*-CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH. El ácido oleico también es un ejemplo de un ácido graso *monoinsaturado*, lo que significa que hay un enlace doble carbono-carbono en la cadena. En contraste, los ácidos grasos *poliinsaturados* tienen más de un enlace doble carbono-carbono en la cadena.

En el caso de los seres humanos, las grasas *trans* no son necesarias desde el punto de vista nutricional, por lo que algunos gobiernos las han prohibido en los alimentos. Entonces, ¿cómo es que las grasas *trans* terminan en nuestros alimentos? El proceso que convierte las grasas insaturadas (como los aceites) en grasas saturadas (como la manteca) es la hidrogenación. (Sección 25.3) Los productos secundarios de este proceso de hidrogenación incluyen las grasas *trans*. Si ingerimos alimentos que se han cocinado con grasas *trans*, inevitablemente ingerimos algunas de ellas.

Algunos ácidos grasos que son esenciales para la salud humana deben estar incluidos en nuestra dieta, debido a que nuestro metabolismo es incapaz de sintetizarlas a partir de otras sustancias. Estos ácidos grasos esenciales son aquellos que tienen los enlaces dobles carbono-carbono a tres o seis carbonos de distancia del extremo —CH₃ de la cadena. A éstos se les conoce como ácidos grasos omega-3 y omega-6, donde omega se refiere al último carbono de la cadena (el carbono del ácido carboxílico se considera el primero o el alfa).

Los **fosfolípidos** son similares en su estructura química a las grasas y aceites, sólo que cuentan con un grupo adicional importante, un fosfato con carga al glicerol (Figura 25.36 ▲). En el agua los fosfolípidos se agrupan de tal forma que sus cabezas polares con carga se orientan hacia el agua y sus colas no polares se orientan hacia adentro. (Sección 13.6) De este modo los fosfolípidos forman una bicapa que es un componente fundamental de las membranas celulares (Figura 25.37 ◀).

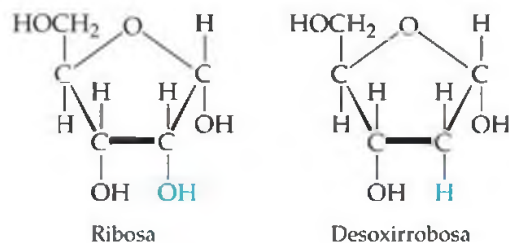
25.10 ÁCIDOS NUCLEICOS

Los **ácidos nucleicos** son un tipo de biopolímeros que son los portadores químicos de la información genética de un organismo. El **ácido desoxirribonucleico** (ADN o DNA, por sus siglas en inglés) está formado por moléculas enormes [Figura 1.2(c)] cuyos pesos moleculares pueden variar de los 6 a 16 millones de uma. El **ácido ribonucleico** (ARN o RNA, por sus siglas en inglés) está formado por moléculas más pequeñas, con pesos moleculares en el intervalo de los 20,000 a 40,000 millones de uma. Mientras el ADN se encuentra principalmente en el núcleo de la célula, el ARN se encuentra esencialmente fuera del núcleo, en el *citoplasma*, el material no nuclear encerrado dentro de la membrana celular. El ADN almacena la información genética de la célula y especifica cuáles proteínas puede sintetizar la célula. El ARN transporta la información almacenada por el ADN fuera del núcleo de la célula hacia el citoplasma, donde la información se utiliza para sintetizar las proteínas.

Los monómeros de ácidos nucleicos, llamados **nucleótidos**, se forman a partir de las siguientes unidades:

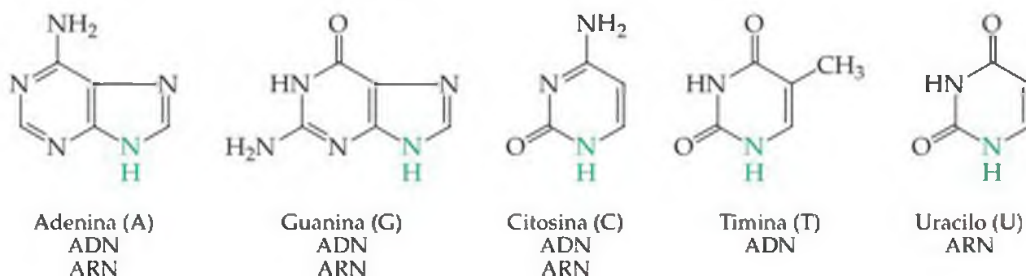
1. Una molécula de ácido fosfórico, H₃PO₄.
2. Un azúcar de cinco carbonos.
3. Una base orgánica que contiene nitrógeno (o nitrogenada).

El azúcar componente del ARN es la *ribosa*, mientras que la del ADN es la *desoxirribosa*.



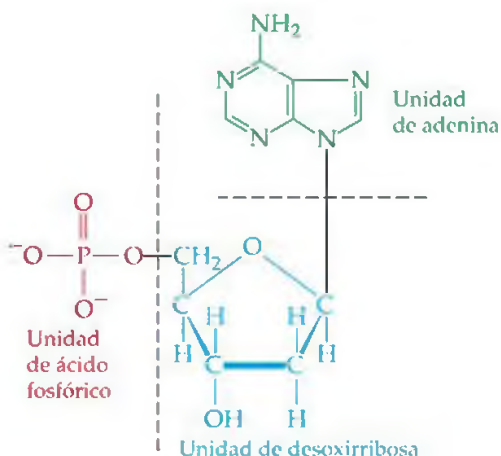
La *desoxirribosa* difiere de la *ribosa* sólo en que tiene un átomo de oxígeno menos en el carbono 2.

Las siguientes bases nitrogenadas se encuentran en el ADN y en el ARN:

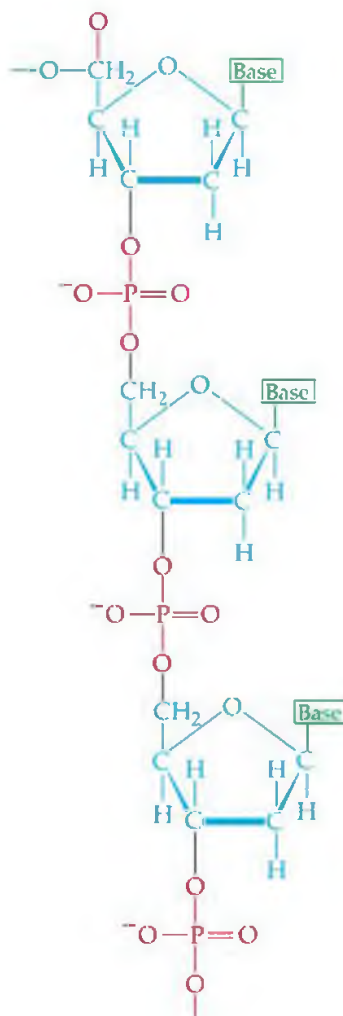


La base se une a una molécula de ribosa o de desoxirribosa a través de un enlace al átomo de nitrógeno que aparece en color en la figura de arriba. La figura 25.38 ▼ presenta un ejemplo de un nucleótido en el que la base es adenina y el azúcar es desoxirribosa.

Los ácidos nucleicos son polinucleótidos que se forman a través de reacciones de condensación entre un grupo OH de la unidad de ácido fosfórico de un nucleótido y un grupo OH del azúcar de otro nucleótido. La figura 25.39 ► muestra una parte de la cadena polimérica de una molécula de ADN.



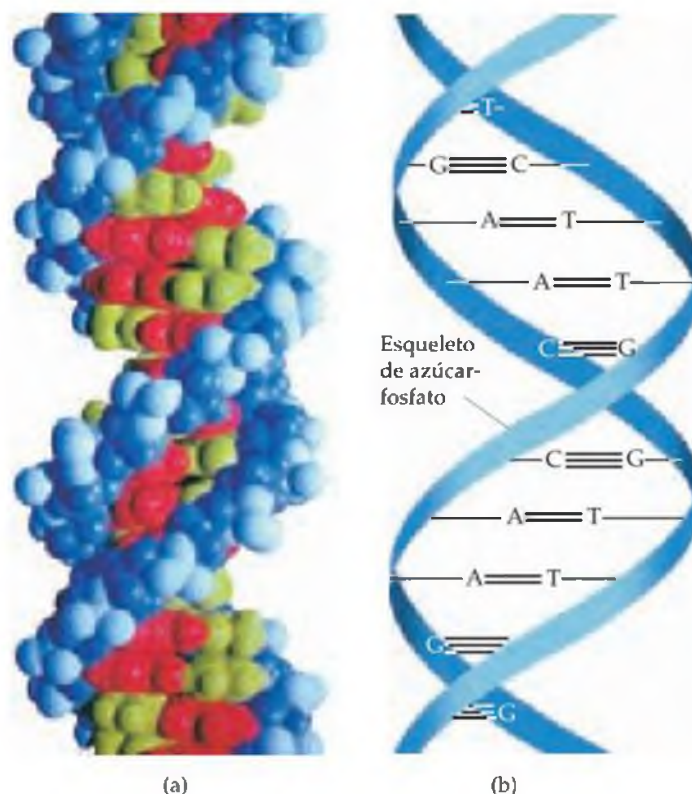
▲ **Figura 25.38 Un nucleótido.** Estructura del ácido desoxiadenílico, un nucleótido que se forma a partir de ácido fosfórico, desoxirribosa y la base orgánica adenina.



◀ **Figura 25.39 Estructura de un polinucleótido.** Debido a que el azúcar de cada nucleótido es desoxirribosa, este polinucleótido es de la forma que se encuentra en el ADN.

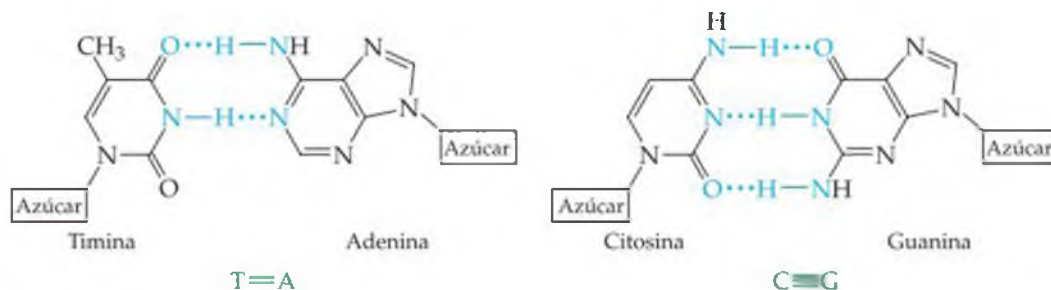
► **Figura 25.40 Dos vistas del ADN.**

(a) Un modelo generado por computadora de una hélice doble de ADN. Los átomos en azul oscuro y azul claro representan las cadenas azúcar-fosfato que se entrelazan por la parte externa. Hacia el interior de las cadenas están las bases, las cuales aparecen en rojo y amarillo verdoso. (b) Una ilustración esquemática de la hélice doble que muestra las interacciones por puente de hidrógeno entre los pares de bases complementarias.

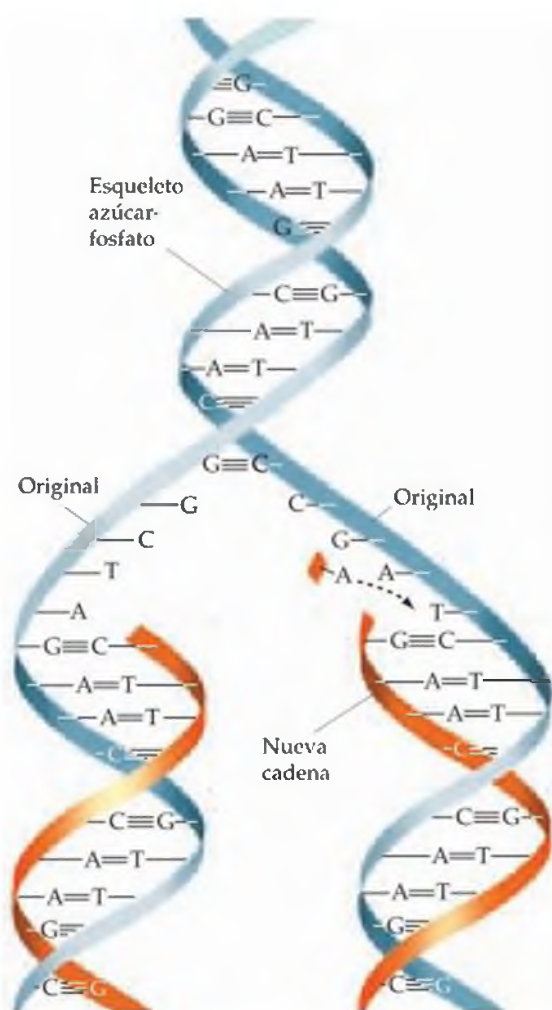


Las moléculas de ADN consisten en dos cadenas o filamentos de ácido desoxirribonucleico que están entrelazadas entre sí en forma de una **hélice doble**, como muestra la figura 25.40 ▲. Se ha simplificado el dibujo de la figura 25.40(b) para mostrar las características esenciales de la estructura. Los grupos azúcar y fosfato forman el esqueleto de cada cadena. Las bases (representadas con las letras T, A, C y G) están unidas a los azúcares. Las dos cadenas se mantienen juntas por medio de las atracciones entre las bases de una cadena y las bases de la otra cadena. Estas atracciones involucran interacciones de dispersión de London, dipolo-dipolo y enlaces por puente de hidrógeno. ∞ (Sección 11.2) Como vemos en la figura 25.41 ▼, las estructuras de la timina (T) y la adenina (A) hacen de ellas las asociaciones perfectas para que formen enlaces por puente de hidrógeno. Asimismo, la citosina (C) y la guanina (G) forman asociaciones ideales para la formación de enlaces por puente de hidrógeno. Por lo tanto en la estructura de hélice doble, cada timina de una cadena se encuentra en posición opuesta a cada adenina de la otra cadena. De igual forma, cada citosina está opuesta a cada guanina. La estructura de hélice doble con bases complementarias en las dos cadenas es la clave para comprender cómo funciona el ADN.

Las dos cadenas de ADN se desenrollan durante la división celular, y se forman nuevas cadenas complementarias en las cadenas que se desenrollan (Figura 25.42 ►).



▲ **Figura 25.41 Enlaces por puente de hidrógeno entre los pares de bases complementarias.** Los enlaces por puente de hidrógeno son los responsables de la formación de la estructura helicoidal de doble cadena del ADN.



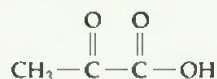
◀ **Figura 25.42 Duplicación de ADN.**

La hélice doble de ADN original se desenrolla parcialmente y se integran nuevos nucleótidos en cada cadena de forma complementaria. Los enlaces por puente de hidrógeno ayudan a la integración de los nuevos nucleótidos con la cadena original de ADN. Cuando se unen los nuevos nucleótidos por medio de reacciones de condensación, resultan dos moléculas idénticas de ADN de hélice doble.

Este proceso da como resultado dos estructuras idénticas de ADN de hélice doble, cada una contiene una cadena de la estructura original y una cadena recién sintetizada. Este proceso de duplicación permite que la información genética sea transmitida cuando las células se dividen. La estructura del ADN también es fundamental para comprender la síntesis de las proteínas, el medio por el cual los virus infectan las células y muchos otros problemas de gran importancia para la biología moderna. Estos temas salen del alcance de este libro. Sin embargo, si toma cursos sobre ciencias biológicas, aprenderá mucho acerca de estos temas.

■ EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

El ácido pirúvico tiene la siguiente estructura:

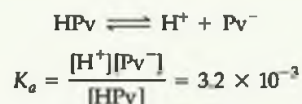


Este se forma en el cuerpo a partir del metabolismo de los carbohidratos. En los músculos éste se reduce a ácido láctico durante el ejercicio. La constante de disociación ácida del ácido pirúvico es 3.2×10^{-3} . (a) ¿Por qué el ácido pirúvico tiene una constante de disociación ácida más grande que el ácido acético? (b) ¿Esperaría que el ácido pirúvico existiera en el tejido muscular principalmente como ácido neutro o como iones disociados, suponiendo un pH de aproximadamente 7.4 y una concentración de ácido $2 \times 10^{-4} \text{ M}$? (c) ¿Qué predeciría sobre las propiedades de solubilidad del ácido pirúvico? Explique su respuesta. (d) ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en el ácido pirúvico? (e) Suponiendo que los átomos de H son el agente reductor, escriba una ecuación química balanceada para la reducción de ácido pirúvico en ácido láctico (Figura 25.17) (aunque los átomos de H no existen como tales en los sistemas bioquímicos, los agentes reductores bioquímicos proporcionan hidrógeno para tales reducciones).

SOLUCIÓN

(a) La constante de disociación ácida del ácido pirúvico debe ser hasta cierto punto mayor que la del ácido acético, debido a que la función del carbonilo sobre el átomo de carbono α es la de ejercer un efecto de atracción de electrones sobre el grupo ácido carboxílico. En el sistema de enlace C—O—H, los electrones son desplazados del hidrógeno, lo que facilita la pérdida del hidrógeno en forma de protón. ∞ (Sección 16.10)

(b) Para determinar el grado de disociación, primero establecemos el equilibrio de disociación y la expresión de la constante de equilibrio. Si utilizamos HPv como el símbolo para el ácido, tenemos



Sea $[\text{Pv}^-] = x$. Entonces la concentración de ácido sin disociar es $2 \times 10^{-4} - x$. La concentración de $[\text{H}^+]$ está fija en 4.0×10^{-8} (el antilogaritmo del valor del pH). Sustituyendo estos valores tenemos

$$3.2 \times 10^{-3} = \frac{[4.0 \times 10^{-8}][x]}{[2 \times 10^{-4} - x]}$$

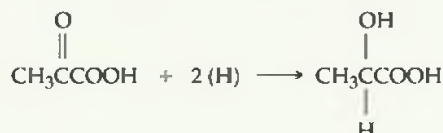
Despejando x obtenemos $x[3.2 \times 10^{-3} + 4.0 \times 10^{-8}] = 6.4 \times 10^{-7}$.

El segundo término entre corchetes es insignificante, comparado con el primero, por lo que $x = [\text{Pv}^-] = 6.4 \times 10^{-7} / 3.2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Ésta es la concentración inicial de ácido, lo que significa que en esencia todo el ácido se ha disociado. Podríamos haber predicho este resultado, ya que el ácido está muy diluido y la constante de disociación ácida es bastante elevada.

(c) El ácido pirúvico debe ser muy soluble en agua, ya que tiene grupos funcionales polares y un componente hidrocarburo pequeño. Éste es miscible en agua, etanol y éter dietílico.

(d) El carbono del grupo metilo tiene hibridación sp^3 . El carbono que contiene al grupo carbonilo tiene hibridación sp^2 debido al enlace doble con el oxígeno. De forma similar, el carbono del ácido carboxílico tiene hibridación sp^2 .

(e) La ecuación química balanceada para esta reacción es



En esencia el grupo funcional cetónico se ha reducido a un alcohol.

Estrategias en química**¿Y AHORA QUÉ SIGUE?**

Si está leyendo este recuadro, es que ha llegado al final de nuestro libro. Lo felicitamos por la tenacidad y dedicación que ha mostrado para llegar hasta aquí!

Como epílogo, le ofrecemos una última estrategia de estudio en forma de pregunta: ¿qué planea hacer con los conocimientos de química que ha adquirido hasta este punto en sus estudios? Muchos de ustedes se inscribirán en otros cursos de química como parte de su plan de estudios. Para otros, éste será el último curso formal de química que tomarán. Sin importar la profesión que elija, ya sea química, ciencias biomédicas, ingeniería, humanidades o algún otro campo, esperamos que este libro haya aumentado su capacidad de apreciar la presencia de la química en el mundo que lo rodea. Si presta atención, se dará cuenta de que se encuentra a diario con la química, en las etiquetas de los alimentos y los medicamentos, en las bombas de gasolina, en el equipo deportivo y hasta en los reportajes noticiosos.

También intentamos transmitirle la idea de que la química es una ciencia dinámica, la cual está en constante cambio. Los quími-

cos investigadores sintetizan nuevos compuestos, desarrollan nuevas reacciones, descubren propiedades químicas antes desconocidas, encuentran nuevas aplicaciones para compuestos conocidos y mejoran las teorías. La comprensión de los sistemas biológicos en términos de su química subyacente se ha vuelto cada vez más importante, conforme se revelan nuevos niveles de complejidad. Tal vez quiera participar en la aventura fascinante de la investigación química, formando parte de un programa universitario de investigación. Dadas todas las respuestas que los químicos parecen tener, tal vez esté sorprendido del gran número de preguntas que todavía pueden formular.

Por último, esperamos que haya disfrutado al estudiar este libro. Ciertamente, nosotros desde luego disfrutamos poniendo en el papel muchas de nuestras ideas acerca de la química. Tenemos en verdad la convicción de que es la ciencia central, y que beneficia a todo aquel que la conoce y aprende de ella.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 25.1 Este capítulo es una introducción a la **química orgánica**, que es el estudio de los compuestos del carbono (compuestos que comúnmente contienen enlaces carbono-carbono) y a la **bioquímica**, que es el estudio de la química de los organismos vivos. En capítulos anteriores se han tratado muchos aspectos de la química orgánica. El carbono forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. Los enlaces sencillos C—C y los enlaces C—H suelen tener baja reactividad. Dichos enlaces que tienen una alta densidad electrónica (como enlaces múltiples o enlaces con un átomo de alta electronegatividad) tienden a ser los sitios de reactividad en un compuesto orgánico. Estos sitios de reactividad se llaman **grupos funcionales**.

Sección 25.2 Los tipos de compuestos orgánicos más sencillos son los hidrocarburos, aquellos compuestos sólo de carbono e hidrógeno. Existen cuatro tipos principales de hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. Los **alcanos** están compuestos sólo por enlaces sencillos C—H y C—C. Los **alquenos** contienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Los **alquinos** contienen uno o más enlaces triples de carbono-carbono. Los **hidrocarburos aromáticos** contienen arreglos cíclicos de átomos de carbono enlazados a través tanto del enlace σ como del enlace π deslocalizado. Los alcanos son hidrocarburos saturados; los demás son insaturados.

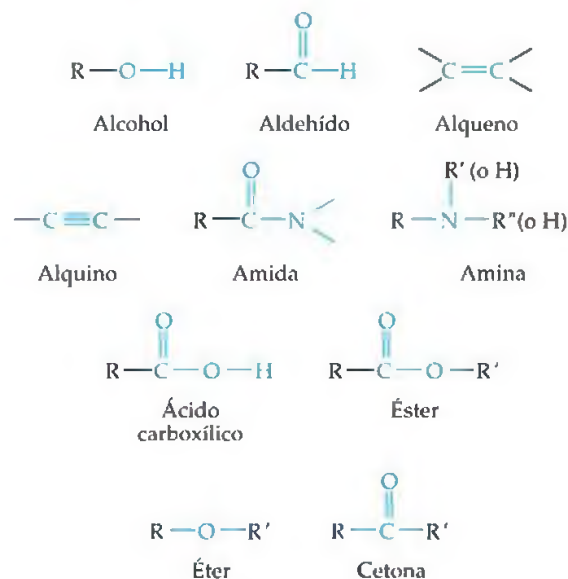
Sección 25.3 Los alcanos pueden formar arreglos de cadenas lineales, cadenas ramificadas y cíclicos. Los isómeros son sustancias que poseen la misma fórmula molecular, pero difieren en los arreglos de los átomos. En los **isómeros estructurales** los arreglos de enlaces de los átomos son diferentes. Isómeros diferentes tienen nombres sistemáticos diferentes. La nomenclatura de los hidrocarburos se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono en la estructura. Las ubicaciones de los **grupos alquilo** que se ramifican de la cadena se especifican mediante números a lo largo de la cadena de carbono. Los alcanos con estructuras anulares se llaman **cicloalcanos**. Los alcanos son relativamente no reactivos. Sin embargo, experimentan combustión en el aire y su uso principal es como fuente de energía calorífica producida mediante combustión.

Los nombres de los alquenos y de los alquinos están basados en la cadena continua más larga de átomos de carbono que contiene enlace múltiple, y la ubicación del enlace múltiple está especificada mediante un prefijo numérico. Los alquenos presentan no sólo isomería estructural sino también isomería geométrica (cis-trans). En los **isómeros geométricos** los enlaces son los mismos, pero las moléculas tienen geometrías diferentes. La isomería geométrica es posible en los alquenos debido a que la rotación en torno al enlace doble C=C está restringida.

Los alquenos y los alquinos experimentan **reacciones de adición** con facilidad en enlaces múltiples carbono-carbono. Las adiciones de los ácidos, como el HBr, se llevan a cabo a través de una etapa determinante de velocidad en la cual un protón se transfiere a uno de los átomos de carbono de los alquenos y los alquinos. Las reacciones de adición son difíciles de llevar a cabo con hidrocarburos aromáticos, pero las

reacciones de sustitución se llevan a cabo con facilidad en presencia de un catalizador.

Sección 25.4 La química de los compuestos orgánicos está dominada por la naturaleza de sus grupos funcionales. Los grupos funcionales considerados son



R, R' y R'' representan grupos de hidrocarburos, por ejemplo, metilo (CH₃) o fenilo (C₆H₅).

Los **alcoholes** son derivados de los hidrocarburos que contienen uno o más grupos OH. Los **éteres** se forman mediante la reacción de condensación de las dos moléculas de alcohol. Diversos grupos funcionales contienen al **grupo carbonilo** (C=O), como los **aldehídos**, **cetonas**, **ácidos carboxílicos**, **ésteres** y **amidas**. Los aldehídos y las cetonas se pueden producir mediante la oxidación de ciertos alcoholes. La oxidación adicional de los aldehídos produce ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden formar ésteres mediante la reacción de condensación con alcoholes, o pueden formar amidas mediante la reacción de condensación con las aminas. Los ésteres experimentan hidrólisis (**saponificación**) en presencia de bases fuertes.

Sección 25.5 Las moléculas que poseen imágenes especulares no superponibles se conocen como **quirales**. Las dos formas no superponibles de una molécula quiral se llaman **enantiómeros**. En el caso de los compuestos de carbono se forma un centro quiral cuando los cuatro grupos enlazados a un átomo de carbono central son diferentes, como en el 2-bromobutano. Muchas de las moléculas presentes en los sistemas vivos, como los aminoácidos, son quirales y existen en la naturaleza sólo en una forma enantiomérica. Muchos medicamentos de importancia en la medicina son quirales, y los enantiómeros pueden producir efectos bioquímicos muy diferentes. Por esta razón la síntesis de sólo los isómeros eficaces de los medicamentos quirales se han vuelto de alta prioridad.

Secciones 25.6 y 25.7 Muchas de las moléculas que son esenciales para la vida son polímeros naturales grandes que se encuentran contruidos a partir de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. En este capítulo se consideraron tres de estos **biopolímeros**: las proteínas, los polisacáridos (carbohidratos) y los ácidos nucleicos.

Las **proteínas** son polímeros de **aminoácidos**. Éstas son los materiales estructurales principales en los sistemas animales. Todas las proteínas presentes en la naturaleza están formadas por 22 aminoácidos, aunque sólo 20 son comunes. Los aminoácidos están enlazados mediante **enlaces peptídicos**. Un **polipéptido** es un polímero formado por el enlace de muchos aminoácidos mediante enlaces peptídicos.

Los aminoácidos son sustancias quirales. Por lo general sólo uno de los enantiómeros es biológicamente activo. La estructura de la proteína se determina por medio de la secuencia de aminoácidos en la cadena (su **estructura primaria**), el enrollamiento o estiramiento de la cadena (**estructura secundaria**) y la forma general de la molécula completa (su **estructura terciaria**). Dos estructuras secundarias importantes son la **hélice α** y la **hoja β** . El proceso mediante el cual una proteína asume su estructura terciaria biológicamente activa se llama **plegamiento**.

Secciones 25.8 y 25.9 Los **carbohidratos**, que son los aldehídos y cetonas polihidroxilados, son los componentes estructurales principales de las plantas y la fuente de energía tanto en las plantas como en los animales. La **glucosa** es el

monosacárido más común, o azúcar sencillo. Se pueden enlazar dos monosacáridos por medio de una reacción de condensación para formar disacáridos. Los **polisacáridos** son carbohidratos complejos formados por muchas unidades de monosacáridos unidas entre sí. Los tres polisacáridos más importantes son el **almidón**, que se encuentra en las plantas; el **glucógeno**, que se encuentra en los mamíferos y la **celulosa**, que se encuentra también en las plantas. Los **lípidos** son moléculas pequeñas derivadas del glicerol y de los ácidos grasos que componen las grasas, los aceites y los **fosfolípidos**. Los ácidos grasos pueden ser **saturados**, **insaturados**, *cis* o *trans* dependiendo de sus fórmulas y estructuras químicas.

Sección 25.10 Los **ácidos nucleicos** son biopolímeros que portan la información genética necesaria para la reproducción celular; controlan también el desarrollo celular a través del control de la síntesis de las proteínas. Las unidades básicas estructurales de estos biopolímeros son los **nucleótidos**. Existen dos tipos de ácidos nucleicos, el **ácido ribonucleico (ARN)** y el **ácido desoxirribonucleico (ADN)**. Estas sustancias constan de un esqueleto polimérico de grupos alternados de fosfatos y azúcar ribosa o desoxirribosa, con bases orgánicas enlazadas a las moléculas de azúcar. El polímero de ADN es una hélice de doble cadena (**hélice doble**) unida mediante un enlace por puente de hidrógeno entre dos bases orgánicas situadas una frente a la otra en las dos cadenas. El enlace por puente de hidrógeno entre los pares de bases específicos es la clave para la duplicación genética y la síntesis de las proteínas.

CONCEPTOS CLAVE

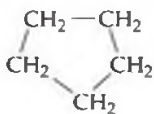
- Dibujar las estructuras de los hidrocarburos de acuerdo con sus nombres y escribir los nombres de los hidrocarburos de acuerdo con sus estructuras.
- Conocer las estructuras de los grupos funcionales: alqueno, alquino, alcohol, carbonilo, éter, aldehído, cetona, ácido carboxílico, amina, amida.
- Distinguir entre las reacciones de adición y las reacciones de sustitución.
- Comprender que hace a un compuesto quiral y reconocer una sustancia quiral.
- Reconocer los aminoácidos y comprender de qué manera forman péptidos y proteínas mediante la formación de enlace amida.
- Comprender la diferencia entre la estructura primaria, secundaria y terciaria de las proteínas.
- Ser capaz de explicar las diferencias entre los péptidos de hélice α y hoja β y las estructuras de las proteínas.
- Comprender la diferencia entre las estructuras del almidón y la celulosa.
- Clasificar las moléculas como sacáridos o lípidos de acuerdo con sus estructuras.
- Comprender la diferencia entre *cis* y *trans*, y ácidos grasos saturados e insaturados.
- Comprender la estructura de los ácidos nucleicos.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

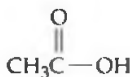
25.1 ¿Cuál de las siguientes moléculas es insaturada? [Sección 25.2]



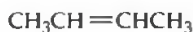
(a)



(b)



(c)

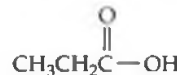


(d)

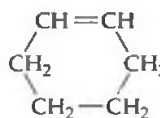
25.2 ¿Cuál de las siguientes moléculas experimentarán una reacción de adición con más facilidad? [Sección 25.3]



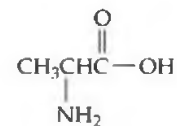
(a)



(b)

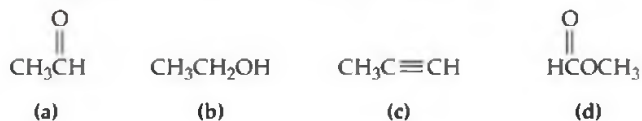


(c)

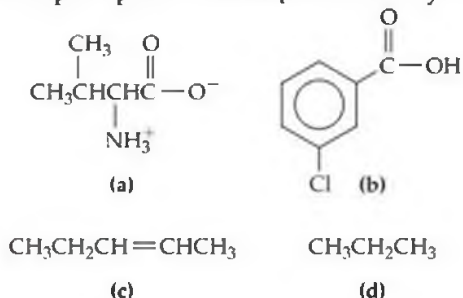


(d)

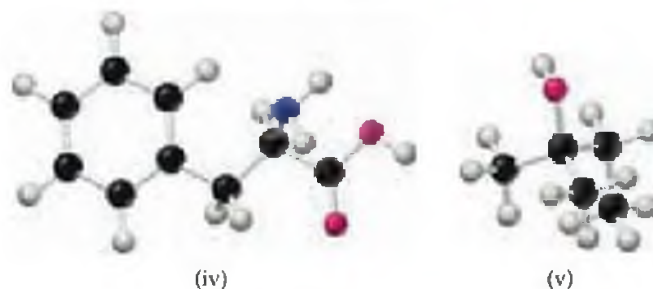
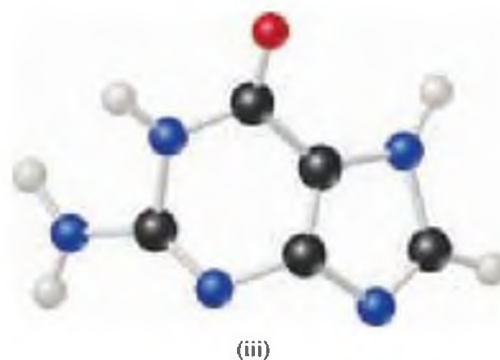
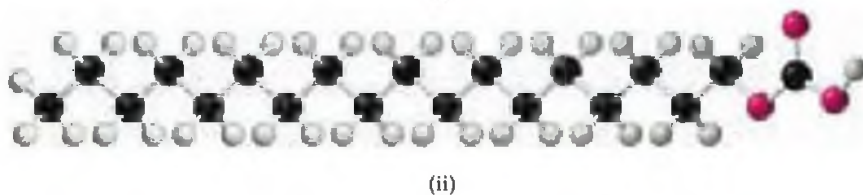
25.3 ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que tenga el punto de ebullición más alto? [Sección 25.4]



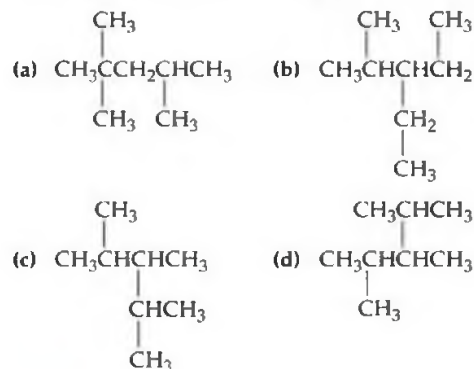
25.4 ¿Cuál de los siguientes compuestos es capaz de poseer isomería? En cada caso en donde la isomería sea posible, identifique el tipo o tipos de isomería. [Secciones 25.3 y 25.4]



25.5 A partir del análisis de los siguientes modelos moleculares de esferas y barras, elija la sustancia que (a) se puede hidrolizar para formar una disolución que contenga glucosa, (b) es capaz de formar un zwitterion, (c) es uno de las cuatro bases presente en el DNA, (d) reacciona con un ácido para formar un éster, (e) es un lípido. [Secciones 25.6-25.10]



25.6 Todas las estructuras que tienen la misma fórmula molecular, C_8H_{18} . ¿Cuáles estructuras son la misma molécula? (Sugerencia: una manera de hacer esto es determinar el nombre químico para cada uno). [Sección 25.3]



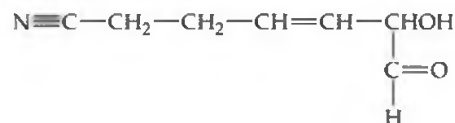
EJERCICIOS

Introducción a los compuestos orgánicos; hidrocarburos

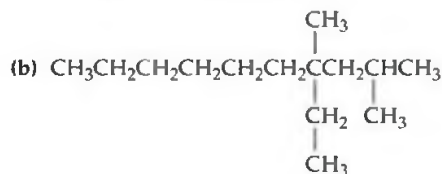
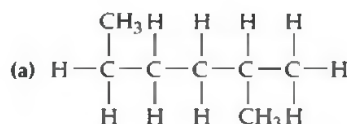
25.7 Prediga los valores ideales para los ángulos de enlace en torno de cada átomo de carbono en la siguiente molécula. Indique la hibridación de los orbitales para cada carbono.



25.8 Identifique los átomos de carbono en la estructura que aparece a continuación y que tienen las siguientes hibridaciones: (a) sp^3 , (b) sp , (c) sp^2 .



- 25.9** ¿Se considera que el monóxido de carbono o el amoníaco son moléculas orgánicas?, ¿por qué si o por qué no?
- 25.10** Los compuestos orgánicos que contienen enlaces C—O y C—Cl son más reactivos que los hidrocarburos alcanos sencillos. Considerando los valores comparativos de las energías de enlace de C—H, C—C, C—O y C—Cl (Tabla 8.4), ¿por qué sucede esto?
- 25.11** (a) ¿Cuál es la diferencia entre un alcano de cadena lineal y un alcano de cadena ramificada? (b) ¿Cuál es la diferencia entre un alcano y un grupo alquilo? (c) ¿Por qué se dice que los alcanos son saturados? (d) Escriba un ejemplo de una molécula insaturada.
- 25.12** ¿Cuáles características estructurales ayudan a identificar un compuesto como (a) un alcano, (b) un cicloalcano, (c) un alqueno, (d) un alquino, (e) un hidrocarburo saturado, (f) un hidrocarburo aromático?
- 25.13** Escriba la fórmula molecular de un hidrocarburo que contiene cinco átomos de carbono que sea (a) un alcano, (b) un cicloalcano, (c) un alqueno, (d) un alquino. ¿Cuáles son hidrocarburos saturados y cuáles son insaturados?
- 25.14** Escriba la fórmula molecular de un cicloalcano, un cicloalqueno, un alquino lineal y un hidrocarburo aromático que contiene en cada caso seis átomos de carbono. ¿Cuáles son los hidrocarburos saturados y cuáles son los hidrocarburos insaturados?
- 25.15** Las enedinas son tipos de compuestos que incluyen algunos medicamentos antibióticos. Dibuje la estructura de un fragmento "enedina" que contiene seis carbonos en una sola fila. (*Sugerencia:* "di" significa "dos").
- 25.16** Escriba la fórmula general de un cicloalqueno cualquiera, es decir, un hidrocarburo cíclico con un enlace doble.
- 25.17** Escriba las fórmulas estructurales condensadas para tantos alquenos y alquinos como considere que tengan la fórmula molecular C_6H_{10} .
- 25.18** Dibuje todos los posible isómeros estructurales no cíclicos del C_5H_{10} . Escriba el nombre de cada compuesto.
- 25.19** ¿Cuáles son los orbitales híbridos característicos utilizados por el (a) carbono en un alqueno, (b) carbono en un enlace doble en un alqueno, (c) carbono en el anillo de benceno, (d) carbono en un enlace triple en un alquino?
- 25.20** ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados (a) en torno al carbono en un alcano, (b) en torno a un átomo de carbono de enlace doble en un alqueno, (c) en torno a un átomo de carbono de enlace triple en un alquino?
- 25.21** Dibuje la fórmula estructural o escriba el nombre, como sea más apropiado, para los siguientes:

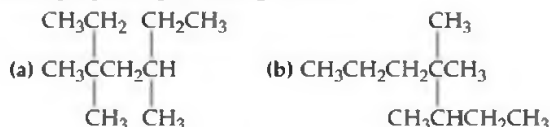


(c) 2-metilheptano

(d) 4-etil-2,3-dimetiloctano

(e) 1,2-dimetilciclohexano

- 25.22** Dibuje la fórmula estructural o escriba el nombre, lo que sea apropiado, para los siguientes:



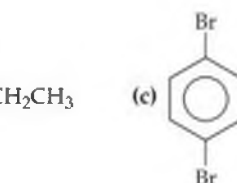
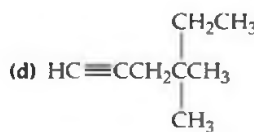
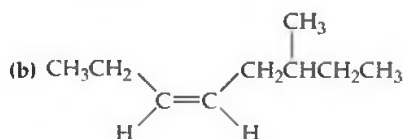
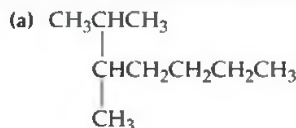
(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(c) 2,5,6-trimetilnonano

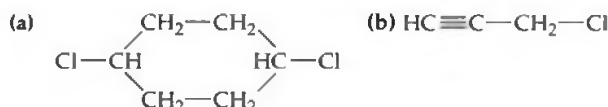
(d) 3-propil-4,5-metildecano

(e) 1-etil-3-metilciclohexano

- 25.23** Escriba el nombre de los siguientes compuestos:

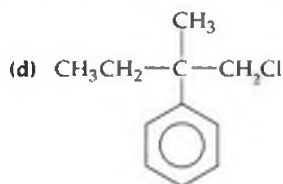


- 25.24** Escriba el nombre de los siguientes compuestos:



(b) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

(c) *trans*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



(e) *cis*- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

- 25.25** ¿Por qué es posible la isomería geométrica para los alquenos, pero no para los alcanos y los alquinos?

- 25.26** Dibuje todos los isómeros geométricos y estructurales del buteno y escriba sus nombres.

- 25.27** Indique si cada una de las siguientes moléculas es capaz de presentar isomería geométrica (*cis-trans*). Para aquellas que sí, dibuje las estructuras: (a) 1,1-dicloro-1-buteno, (b) 2,4-dicloro-2-buteno, (c) 1,4-dicloro-benceno, (d) 4,5-dimetil-2-pentino.

- 25.28** Dibuje todos los isómeros geométricos distintos del 2,4-hexadieno.

- 25.29** ¿Cuál es el índice de octano de una mezcla de 35% de heptano y 65% de isooctano?

- 25.30** Describa dos maneras en las cuales se puede incrementar el índice de octano de una gasolina formada por alcanos.

Reacciones de los hidrocarburos

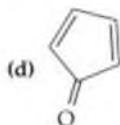
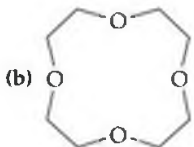
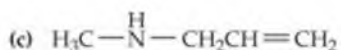
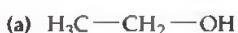
- 25.31** (a) ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de sustitución y una reacción de adición?, ¿cuál de ellas se puede observar por lo general con los alquenos y cuál con los hidrocarburos aromáticos? (b) Mediante el uso de las fórmulas estructurales condensadas, escriba las ecuaciones balanceadas para la reacción de adición del 2-penteno con Br_2 y escriba el nombre del compuesto que resulta. (c) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de sustitución del Cl_2 con benceno para formar *para*-diclorobenceno en presencia de FeCl_3 como catalizador.
- 25.32** Mediante el uso de fórmulas estructurales condensadas, escriba una ecuación química balanceada para cada una de las siguientes reacciones: (a) hidrogenación de ciclohexano; (b) adición de H_2O al *trans*-2-penteno mediante el uso de H_2SO_4 como un catalizador (dos productos); (c) reacción de 2-cloropropano con benceno en presencia de AlCl_3 .
- 25.33** (a) Cuando se trata al ciclopropano con HI , se forma 1-yodopropano. No ocurre un tipo de reacción similar con el ciclopenteno o el ciclohexano. ¿Cómo explica la reactividad del ciclopropano? (b) Sugiera un método para preparar etilbenceno, comenzando con el benceno y el etileno como únicos reactivos orgánicos.
- 25.34** (a) Una prueba de la presencia de un alqueno es la adición de una pequeña cantidad de bromo, un líquido rojo-café, y observar la desaparición del dicho color. Esta prueba no fun-

ciona para detectar la presencia de un hidrocarburo aromático. Explique su respuesta. (b) Escriba una serie de reacciones que den como resultado *para*-bromoetilbenceno, comenzando con benceno y usando otros reactivos necesarios. ¿Qué productos isoméricos adicionales se podrían formar?

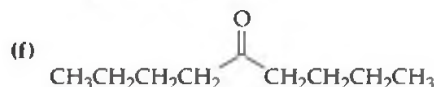
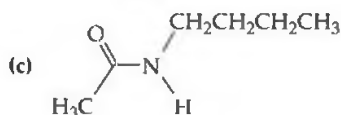
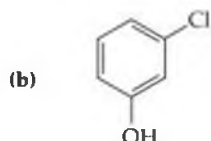
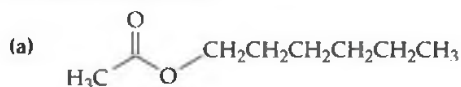
- 25.35** La ley de velocidad para la adición de Br_2 a un alqueno es de primer orden en Br_2 y de primer orden en el alqueno. ¿Pruebe este hecho que el mecanismo de adición del Br_2 al alqueno se lleva a cabo de la misma manera que para la adición de HBr ? Explique su respuesta.
- 25.36** Describa el intermediario que se piensa que se forma en la adición de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno, mediante el uso de ciclohexeno como el alqueno en su descripción.
- 25.37** El calor de combustión molar del ciclopropano gaseoso es -2089 kJ/mol ; el del ciclopentano gaseoso es -3317 kJ/mol . Calcule el calor de combustión por grupo CH_2 en los dos casos y explique las diferencias.
- 25.38** El calor de combustión del decahidronaftaleno ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) es -6286 kJ/mol . El calor de combustión del naftaleno (C_{10}H_8) es -5157 kJ/mol (en ambos casos $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son los productos). Mediante el uso de estos datos y los del apéndice C, calcule el calor de hidrogenación del naftaleno. ¿Este valor da alguna evidencia para el carácter aromático del naftaleno?

Grupos funcionales y quiralidad

- 25.39** Identifique los grupos funcionales de cada uno de los siguientes compuestos:



- 25.40** Identifique los grupos funcionales de cada uno de los siguientes compuestos:



- 25.41** Escriba la fórmula estructural para (a) un aldehído que es isómero de la acetona, (b) un éter que es isómero del 1-propanol.
- 25.42** (a) Escriba la fórmula empírica y la fórmula estructural para un éter cíclico que contiene cuatro átomos de carbono en el anillo. (b) Escriba la fórmula estructural para un compuesto de cadena lineal que es un isómero estructural de su respuesta en el inciso (a).
- 25.43** El nombre IUPAC de un ácido carboxílico se basa en el nombre del hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono. Se agrega la terminación *-ico*, como en el ácido etánico, que es el nombre IUPAC para el ácido acético. Dibuje la estructura de los siguientes ácidos: (a) ácido metanoico, (b) ácido pentanoico y (c) ácido 2-cloro-3-metildecanoico.
- 25.44** Los aldehídos y las cetonas se pueden nombrar de manera sistemática mediante el conteo de átomos de carbono (que incluye el carbono del carbonilo) que contienen. El nombre del aldehído o la cetona se basa en el hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono. Se adiciona la terminación *-al* apropiada para el aldehído o *-ona* para la cetona. Dibuje las fórmulas estructurales para los siguientes aldehídos o cetonas: (a) propanal, (b) 2-pentanona, (c) 3-metil-2-butanona, (d) 2-metilbutanal.

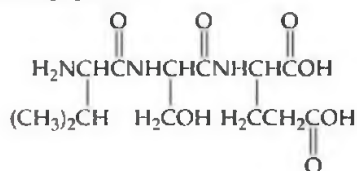
- 25.45** Dibuje la estructura condensada de los compuestos formados por reacciones de condensación entre (a) el ácido benzoico y el etanol, (b) el ácido etanóico y la metilamina, (c) ácido acético y fenol. Escriba el nombre del compuesto en cada caso.
- 25.46** Dibuje las estructuras condensadas de los compuestos formados a partir de (a) ácido butanóico y metanol, (b) ácido benzoico y 2-propanol, (c) ácido propanóico y dimetilamina. Escriba el nombre del compuesto en cada caso.
- 25.47** Escriba una ecuación química balanceada para la saponificación mediante las fórmulas estructurales condensadas (hidrólisis básica) de (a) propionato de metilo, (b) acetato de fenilo.
- 25.48** Escriba una ecuación química balanceada mediante fórmulas estructurales condensadas para (a) la formación del propionato de metilo a partir del ácido y el alcohol apropiados, (b) la saponificación (hidrólisis básica) del benzoato de metilo.
- 25.49** ¿Esperaría que el ácido acético puro sea una sustancia enlazada fuertemente por enlaces por puente de hidrógeno?, ¿de qué manera los puntos de fusión y ebullición de la sustan-

cia (vea el recuadro “La química en acción” en la pág. 1076 para los datos), respaldan su respuesta?

- 25.50** El anhídrido acético se forma a partir de ácido acético en una reacción de condensación que tiene que ver con la eliminación de una molécula de agua de entre dos moléculas de ácido acético. Escriba la ecuación química para este proceso y muestre la estructura del anhídrido acético.
- 25.51** Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos: (a) 2-pentanol, (b) 1,2-propandiol, (c) acetato de etilo, (d) difenilcetona, (e) metiletiléter.
- 25.52** Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos: (a) 3,3-diclorobutiraldehído, (b) metilfenilcetona, (c) ácido *para*-bromobenzoico, (d) éter metil-*trans*-2-butenilo, (e) *N,N*-dimetil-benzamida.
- 25.53** Escriba la estructura para el 2-bromo-2-cloro-3-metilpentano, e indique cualquier carbono(s) quiral(es) en la molécula.
- 25.54** ¿Tiene el 3-cloro-3-metilhexano isómeros ópticos? ¿Por qué sí o por qué no?

Proteínas

- 25.55** (a) ¿Qué es un aminoácido? (b) ¿Cómo reaccionan los aminoácidos para formar proteínas? (c) Dibuje el enlace que une a los aminoácidos entre sí en las proteínas. ¿Cómo se le llama a lo anterior?
- 25.56** ¿Qué propiedades del lado de las cadenas (Grupos R) de los aminoácidos son importantes al afectar el comportamiento bioquímico general de los aminoácidos? Escriba ejemplos para ilustrar su respuesta.
- 25.57** Dibuje los dos dipéptidos posibles formados por las reacciones de condensación entre la leucina y el triptófano.
- 25.58** Escriba una ecuación química para la formación de metionilglicina a partir de sus aminoácidos constituyentes.
- 25.59** (a) Dibuje la estructura condensada del tripéptido Gly-Gly-His. (b) ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden formar a partir de los aminoácidos glicina e histidina? Escriba la abreviatura de cada uno de estos tripéptidos, utilice el código de tres letras para los aminoácidos.
- 25.60** (a) ¿Cuáles aminoácidos se obtienen mediante la hidrólisis del siguiente tripéptido?



(b) ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden formar mediante los aminoácidos glicina, serina y ácido glutámico? Escriba la abreviatura para cada uno de los siguientes tripéptidos, y utilice el código de tres letras para los aminoácidos.

- [25.61]** (a) Describa las estructuras primaria, secundaria y terciaria de las proteínas. (b) Las estructuras cuaternarias de las proteínas se originan si dos o más polipéptidos más pequeños o proteínas se asocian entre sí para formar una estructura proteínica general más grande. La asociación se debe al mismo enlace por puente de hidrógeno, electrostática y fuerzas de dispersión que ya hemos visto. La hemoglobina, la proteína que se utiliza para transportar las moléculas de oxígeno en la sangre, es un ejemplo de una proteína que tiene una estructura cuaternaria. La hemoglobina es un tetramero; está hecho de cuatro polipéptidos más pequeños, dos “alfas” y dos “betas” (estos nombres no implican nada respecto al número de hélices alfa u hojas beta en los polipéptidos individuales). ¿Qué tipo de experimentos proporcionarían evidencia sonora de que la hemoglobina existe como un tetramero y no como una enorme cadena polipéptida? Es probable que tenga que revisar literatura química para descubrir las técnicas que los químicos y los bioquímicos utilizan para tomar estas decisiones.
- 25.62** ¿Cuál es la diferencia entre las estructuras secundarias hélice α y hoja β en las proteínas?

Carbohidratos y lípidos

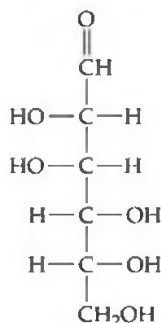
- 25.63** En sus propias palabras, defina los siguientes términos: (a) carbohidrato, (b) monosacárido, (c) disacárido, (d) polisacárido.

- 25.64** ¿Cuál es la diferencia entre la glucosa α y la glucosa β ? Muestre la condensación de dos moléculas de glucosa para formar un disacárido con un enlace α ; con un enlace β .

25.65 ¿Cuál es la fórmula empírica de la celulosa?, ¿cuál es la unidad que forma la base del polímero de la celulosa? ¿Qué forma de enlace une a estas unidades monoméricas?

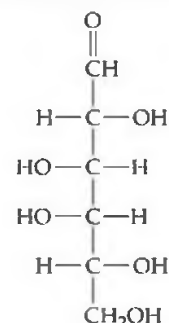
25.66 ¿Cuál es la fórmula empírica del glucógeno?, ¿cuál es la unidad que forma la base del polímero de glucógeno? ¿Qué forma de enlace une a estas unidades monoméricas?

25.67 La fórmula estructural para la forma lineal de la D-manosa es la siguiente:



(a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? (b) Dibuje la forma de la estructura del anillo de seis miembros de este azúcar.

25.68 La fórmula estructural de la forma lineal de la galactosa es:



(a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? (b) Dibuje la forma de la estructura del anillo de seis miembros de este azúcar.

25.69 Describa las estructuras químicas de los lípidos y de los fosfolípidos. ¿Por qué los fosfolípidos pueden formar una bicapa en el agua?

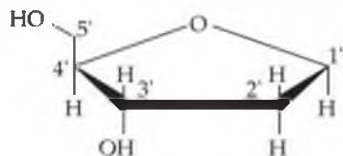
25.70 Mediante los datos de la tabla 8.4 sobre las energías de enlace, muestre que mientras más enlaces C—H tenga una molécula comparados con los enlaces C—O y O—H, más energía puede almacenar.

Ácidos nucleicos

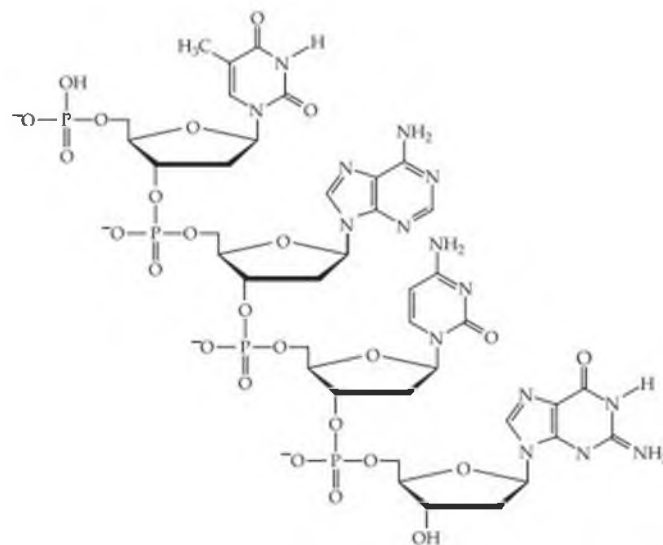
25.71 La adenina y la guanina son miembros de un tipo de moléculas conocidas como *purinas*; tienen dos anillos en su estructura. Por otro lado, la timina y la citosina, son *pirimidinas*, y tiene solamente un anillo en su estructura. Prediga cuál tiene las fuerzas de dispersión mayores en una disolución acuosa, las purinas o las pirimidinas.

25.72 Un nucleósido consta de una base orgánica del tipo que aparece en la sección 25.10, enlazado a la ribosa o a la desoxirribosa. Dibuje la estructura de la desoxiguanosina, formada a partir de la guanina y la desoxirribosa.

25.73 Tal como con los aminoácidos en una proteína se listan en orden desde el extremo del amino al extremo del ácido carboxílico (la *secuencia de la proteína*), las bases en los ácidos nucleicos se listan en orden de 5' a 3', en donde los números hacen referencia a la posición de los carbonos en los azúcares (que aparecen a continuación para la desoxirribosa):



La base está enlazada al azúcar en el carbono 1'. El extremo 5' de la secuencia del ADN es un fosfato de un grupo OH, y el extremo 3' de la secuencia de ADN es el grupo OH. ¿Cuál es la secuencia de ADN para la molécula que aparece a continuación?



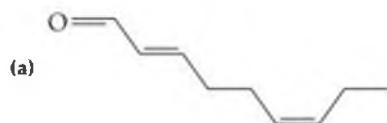
25.74 Cuando se analizan muestras de ADN de doble cadena, la cantidad de adenina presente es igual a la de la timina. De manera similar, la cantidad de guanina es igual a la de la citosina. Explique la importancia de estas observaciones.

25.75 Imagine una cadena de ADN sencillo que contiene una sección con la siguiente secuencia de bases: 5'-GCATTGGC-3'. ¿Cuál es la secuencia de bases de la cadena complementaria? (Las dos cadenas del ADN se unirán de manera *antiparalela*: es decir, 5'-TAG-3' se enlaza con 3'-ATC-5').

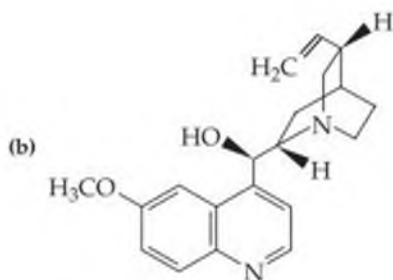
25.76 Explique las diferencias químicas entre el ADN y el ARN.

EJERCICIOS ADICIONALES

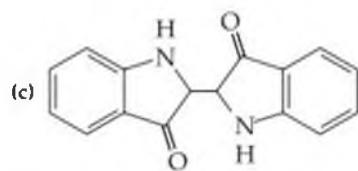
- 25.77** Dibuje las fórmulas estructurales condensadas para dos moléculas diferentes con la fórmula C_3H_4O .
- 25.78** ¿Cuántos isómeros estructurales existen para una cadena lineal de carbonos de cinco miembros con un enlace doble?, y para una cadena lineal de carbonos de seis miembros con dos enlaces dobles?
- 25.79** No se conocen compuestos cíclicos estables con tamaños de anillos de siete o menos que tienen un enlace de alquino en el anillo. ¿Por qué sucede esto?, ¿puede un anillo con un mayor número de átomos de carbono dar cabida a un enlace alcalino? Explique su respuesta.
- 25.80** Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los isómeros cis y trans del 2-penteno. ¿Puede el ciclopenteno presentar isomería cis-trans? Explique su respuesta.
- 25.81** Aunque existen análogos de silicio para los alcanos, los análogos de silicio de los alquenos o de los alquinos son prácticamente desconocidos. Sugiera una explicación.
- 25.82** Si una molécula es un "eno-ona", ¿qué grupos funcionales debe tener?
- 25.83** Escriba las fórmulas estructurales para todos alcoholes que pueda considerar que tengan la fórmula empírica C_3H_8O .
- [25.84]** El dinitrometano $CH_2(NO_2)_2$, es una sustancia reactiva peligrosa que se descompone con facilidad al calentarse. Por otro lado, el diclorometano es relativamente no reactivo. ¿Por qué el compuesto nitro es tan reactivo comparado con el compuesto cloro? (*Sugerencia:* considere el número de oxidación de los átomos involucrados y los posibles productos de descomposición).
- 25.85** Identifique cada uno de los grupos funcionales en las siguientes moléculas:



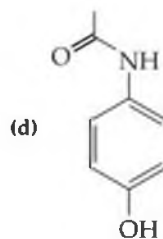
(Responsable del olor de los pepinos)



(Quinina – un medicamento antimalaria)

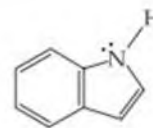


(Índigo – un tinte azul)



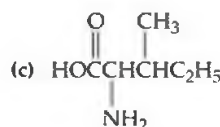
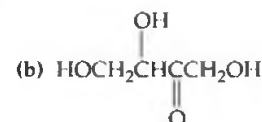
(Acetaminofeno – aka Tylenol)

- 25.86** Escriba una fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes: (a) un ácido con la fórmula $C_4H_8O_2$, (b) una cetona cíclica con la fórmula C_5H_8O , (c) un compuesto dihidroxilado con fórmula $C_3H_8O_2$, (d) un éster cíclico con fórmula $C_5H_8O_2$.
- 25.87** Aunque tanto los ácidos carboxílicos como los alcoholes contienen un grupo $-OH$, uno es ácido en agua y el otro no lo es. Explique la diferencia.
- [25.88]** El indol tiene un olor bastante desagradable en altas concentraciones pero tiene un olor floral placentero cuando se encuentra muy diluido. Tiene la siguiente estructura:



El indol es una molécula plana. El nitrógeno es una base muy débil, con una K_b de 2×10^{-12} . Explique cómo esta información indica que la molécula de indol es de carácter aromático.

- 25.89** Localice los átomos quirales de carbono, si los hay, en cada una de las siguientes sustancias:

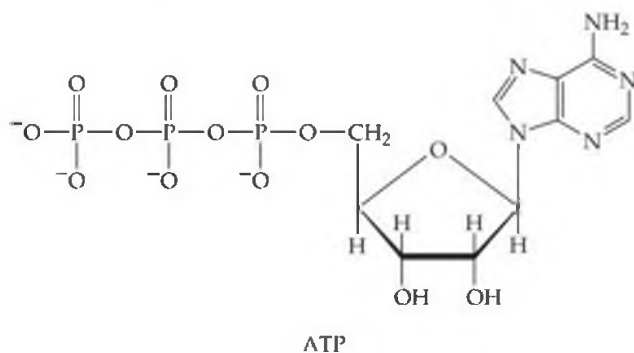


- 25.90** ¿Cuál de los siguientes péptidos tiene una carga neta positiva a pH 7? (a) Gly-Ser-Lys, (b) Pro-Leu-Ile, (c) Phe-Tyr-Asp.
- 25.91** El glutatión es un tripéptido que se encuentra en la mayor parte de las células vivas. La hidrólisis parcial produce Cys-Gly y Glu-Cys. ¿Qué estructuras son posibles para el glutatión?

- 25.92** El almidón, el glucógeno y la celulosa son polímeros de la glucosa. ¿Cuáles son las diferencias estructurales entre ellos?
- 25.93** Los monosacáridos se pueden categorizar en términos del número de átomos de carbono (las pentosas tienen cinco carbonos y las hexosas tienen seis carbonos) y de acuerdo a si contienen un aldehído (prefijo *aldo-*, como en la aldopentosa) o el grupo de las cetonas (prefijo *ceto-*, como en la cetopentosa). Clasifique la glucosa y la fructosa de esta manera.
- 25.94** ¿Puede una cadena de ADN enlazarse a una cadena de ARN complementario? Explique su respuesta.

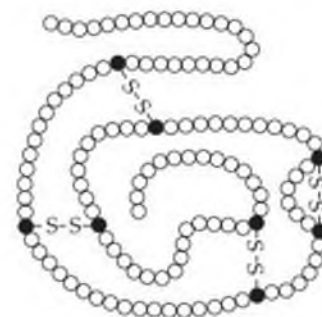
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

- 25.95 Explique por qué el punto de ebullición del etanol (78 °C) es mucho más alto que el de su isómero, éter dimetílico (−25 °C) y por qué el punto de ebullición de CH_2F_2 (−52 °C) está mucho más arriba que el del CH_4 (−128 °C).
- [25.96] En un análisis elemental se descubre que un compuesto orgánico desconocido contiene 68.1% de carbono, 13.7% de hidrógeno y 18.2% de oxígeno en masa. Es ligeramente soluble en agua. Una oxidación cuidadosa se convierte en un compuesto que se comporta químicamente como una cetona y contiene 69.7% de carbono, 11.7% de hidrógeno y 18.6% de oxígeno en masa. Indique dos o más estructuras razonables para el elemento desconocido.
- 25.97 Se analiza un compuesto orgánico y se encuentra que contiene 66.7% de carbono, 11.2% de hidrógeno y 22.1% de oxígeno en masa. El compuesto hierve a 79.6 °C. A 100 °C y 0.970 atm, el vapor tiene una densidad de 2.28 g/L. El compuesto tiene un grupo carbonilo y no se puede oxidar a un ácido carboxílico. Sugiera una estructura para el compuesto.
- [25.98] Se encuentra que una sustancia desconocida contiene sólo carbono e hidrógeno. Es un líquido que hierve a 49 °C a una presión de 1 atm. En el análisis se encuentra que contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno en masa. A 100 °C y 735 torr, el vapor de este compuesto desconocido tienen una densidad de 2.21 g/L. Cuando se disuelve en una disolución de hexano y se agrega agua de bromo, no ocurre reacción. ¿Cuál es la identidad del compuesto desconocido?
- 25.99 La energía libre estándar de formación de la glicina sólida es de −369 kJ/mol, mientras que la de la glicilglicina es de −488 kJ/mol. ¿Cuál es la ΔG° para la condensación de la glicina para formar glicilglicina?
- 25.100 Una de las moléculas más importantes en los sistemas bioquímicos es el trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés), para la cual la estructura es



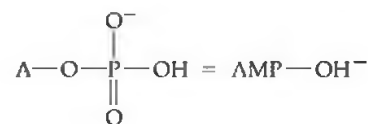
El ATP es el principal portador de la energía bioquímica. Se considera un compuesto rico en energía debido a que la hidrólisis del ATP genera difosfato de adenosina (ADP) y el fosfato inorgánico es espontáneo bajo condiciones bioquímicas acuosas. (a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción del ATP con agua para generar ADP y un ion fosfato inorgánico [Sugerencia: las reacciones de hidrólisis son exactamente el inverso de las reacciones de condensación (Sección 22.8)]. (b) ¿Qué espera para el signo del cambio de energía libre de esta reacción? (c) El ADP puede experimentar hidrólisis adicional. ¿Qué esperaría para el producto de esta reacción?

- 25.101 Un aminoácido típico con un grupo amino y un grupo de ácido carboxílico, como la serina (Figura 25.23), puede existir en agua en diversas formas iónicas. (a) Sugiera las formas del aminoácido a pH bajo y a pH alto. (b) Por lo general los aminoácidos tienen dos valores de pK_a , uno en el intervalo de 2 a 3 y el otro en el intervalo de 9 a 10. Por ejemplo, la serina tiene valores de pK_a de 2.19 y 9.21. Mediante el uso de especies como el ácido acético y el amoníaco como modelos, sugiera el origen de los dos valores de pK_a . (c) El ácido glutámico es un aminoácido que tiene tres pK_a : 2.10, 4.07 y 9.47. Dibuje la estructura del ácido glutámico y asigne cada pK_a en la parte apropiada de la molécula.
- [25.102] La proteína ribonucleasa A en su forma nativa, o más estable, está plegada en una forma globular compacta. (a) ¿La forma nativa tiene mayor o menor energía libre que la forma desnaturalizada, en la cual la proteína es una cadena extendida? (b) ¿Cuál es el signo del cambio de entropía yendo de la forma desnaturalizada a la forma plegada? (c) En la forma plegada, la ribonucleasa A tiene cuatro enlaces —S—S— que forman un puente entre las partes de la cadena, como aparece en la figura siguiente. ¿Qué efecto predice que tienen estos cuatro enlaces sobre la energía libre y la entropía de la forma plegada comparada con una estructura plegada hipotética que no posee los cuatro enlaces —S—S—? Explique su respuesta. (d) Un agente reductor débil convierte los cuatro enlaces —S—S— en ocho enlaces —S—H. ¿Qué efecto predice que tendrá esto sobre la estructura terciaria y la entropía de la proteína? (e) ¿Cuál aminoácido debe estar presente para que los enlaces —SH existan en la ribonucleasa A?



Ribonucleasa A nativa

- 25.103 El monoanión del monofosfato de adenosina (AMP, por sus siglas en inglés) es un intermediario en el metabolismo del fosfato:



donde A = adenosina. Si el pK_a para este anión es 7.21, ¿cuál es la relación de $[\text{AMP}-\text{OH}^-]$ a $[\text{AMP}-\text{O}^{2-}]$ en la sangre a pH 7.4?

Operaciones matemáticas

A.1 NOTACIÓN EXPONENCIAL

Con frecuencia los números que se utilizan en química o son demasiado largos o demasiado pequeños. Dichos números se expresan de manera conveniente en la forma

$$N \times 10^n$$

donde N es un número entre 1 y 10, y n es el exponente. A continuación aparecen algunos ejemplos de esta *notación exponencial*, a la que también se le llama *notación científica*:

1,200,000 es 1.2×10^6 (se lee “uno punto dos por diez a la sexta potencia”)

0.000604 es 6.04×10^{-4} (se lee “seis punto cero cuatro por diez a la menos cuatro”)

Un exponente positivo, como en el primer ejemplo, nos indica cuántas veces se multiplica un número por 10 para obtener el número en su forma desarrollada:

$$\begin{aligned} 1.2 \times 10^6 &= 1.2 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \quad (\text{seis dieces}) \\ &= 1,200,000 \end{aligned}$$

También es apropiado pensar en el *exponente positivo* como en el número de lugares que se debe mover el punto decimal hacia la *izquierda* para obtener un número mayor que 1 y menor que 10: si comenzamos con 3450 y movemos el punto decimal tres lugares hacia la izquierda, terminamos con 3.45×10^3 .

De forma similar, un exponente negativo indica cuántas veces se debe dividir un número entre 10 para obtener su forma desarrollada.

$$6.04 \times 10^{-4} = \frac{6.04}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0.000604$$

Es conveniente pensar en el *exponente negativo* como en el número de lugares que se debe mover el punto decimal hacia la *derecha* para obtener un número mayor que 1 pero menor que 10: si comenzamos con 0.0048 y movemos el punto decimal tres lugares hacia la derecha, terminamos con 4.8×10^{-3} .

En el sistema de la notación exponencial, con cada desplazamiento del punto decimal un lugar hacia la derecha, el exponente *disminuye* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 48 \times 10^{-4}$$

De forma similar, con cada desplazamiento del punto decimal un lugar hacia la izquierda, el exponente *aumenta* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 0.48 \times 10^{-2}$$

Muchas calculadoras científicas tienen una tecla identificada como EXP o EE, la cual se utiliza para introducir números en notación exponencial. Para introducir el número 5.8×10^3 en dichas calculadoras, la secuencia de teclas es

$$\boxed{5} \boxed{\cdot} \boxed{8} \boxed{\text{EXP}} \text{ (o } \boxed{\text{EE}} \text{) } \boxed{3}$$

En algunas calculadoras la pantalla mostrará 5.8, luego un espacio, seguido por 03, el exponente. En otras calculadoras, aparece un pequeño 10 con un exponente 3.

Para introducir un exponente negativo, utilice la tecla identificada como $+/-$. Por ejemplo, para introducir el número 8.6×10^{-5} , la secuencia de teclas es

8 . 6 EXP +/- 5

Al introducir un número en notación exponencial, no digite el 10 si utiliza la tecla EXP o EE.

Al trabajar con exponentes, es importante recordar que $10^0 = 1$. Las siguientes reglas son útiles para llevar los exponentes a través de los cálculos.

1. **Suma y resta** Para sumar o restar los números expresados en notación exponencial, las potencias de 10 deben ser iguales.

$$\begin{aligned}(5.22 \times 10^4) + (3.21 \times 10^2) &= (522 \times 10^2) + (3.21 \times 10^2) \\ &= 525 \times 10^2 \quad (3 \text{ cifras significativas}) \\ &= 5.25 \times 10^4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(6.25 \times 10^{-2}) - (5.77 \times 10^{-3}) &= (6.25 \times 10^{-2}) - (0.577 \times 10^{-2}) \\ &= 5.67 \times 10^{-2} \quad (3 \text{ cifras significativas})\end{aligned}$$

Cuando utilice una calculadora para sumar o restar, no tiene que preocuparse por tener números con los mismos exponentes, ya que la calculadora lo resuelve de forma automática.

2. **Multipliación y división** Cuando se multiplican los números expresados en notación exponencial, se suman los exponentes; para dividir números expresados en notación exponencial, el exponente del denominador se resta del exponente del numerador.

$$\begin{aligned}(5.4 \times 10^2)(2.1 \times 10^3) &= (5.4)(2.1) \times 10^{2+3} \\ &= 11 \times 10^5 \\ &= 1.1 \times 10^6 \\ (1.2 \times 10^5)(3.22 \times 10^{-3}) &= (1.2)(3.22) \times 10^{5+(-3)} = 3.9 \times 10^2 \\ \frac{3.2 \times 10^5}{6.5 \times 10^2} &= \frac{3.2}{6.5} \times 10^{5-2} = 0.49 \times 10^3 = 4.9 \times 10^2 \\ \frac{5.7 \times 10^7}{8.5 \times 10^{-2}} &= \frac{5.7}{8.5} \times 10^{7-(-2)} = 0.67 \times 10^9 = 6.7 \times 10^8\end{aligned}$$

3. **Potencias y raíces** Cuando se eleva a una potencia o se obtiene una raíz de números expresados en notación exponencial, los exponentes se multiplican por la potencia. Para obtener las raíces de números expresados en notación exponencial, los exponentes se dividen entre la raíz.

$$\begin{aligned}(1.2 \times 10^5)^3 &= (1.2)^3 \times 10^{5 \times 3} \\ &= 1.7 \times 10^{15} \\ \sqrt[3]{2.5 \times 10^6} &= \sqrt[3]{2.5} \times 10^{6/3} \\ &= 1.3 \times 10^2\end{aligned}$$

Por lo general, las calculadoras científicas tienen teclas marcadas como x^2 y $\sqrt{x}$ para elevar al cuadrado o para obtener la raíz cuadrada de un número, respectivamente. Para elevar a una potencia o para obtener raíces más grandes, muchas calculadoras cuentan con teclas y^x y $\sqrt[y]{x}$ (o INV y^x). Por ejemplo, para realizar la operación $\sqrt[3]{7.5 \times 10^{-4}}$ en una calculadora, debe introducir 7.5×10^{-4} y presionar la tecla $\sqrt[y]{x}$ (o INV y luego la tecla y^x), introducir la raíz, 3, y por último oprimir =. El resultado es 9.1×10^{-2} .

EJERCICIO RESUELTO 1 | Uso de la notación exponencial

Realice cada una de las siguientes operaciones; si es posible utilice su calculadora:

- (a) Escriba el número 0.00054 en notación exponencial estándar
- (b) $(5.0 \times 10^{-2}) + (4.7 \times 10^{-3})$
- (c) $(5.98 \times 10^{12})(2.77 \times 10^{-5})$
- (d) $\sqrt[4]{1.75 \times 10^{-12}}$

SOLUCIÓN

(a) Debido a que el punto decimal se desplaza tres lugares hacia la derecha para convertir 0.0054 a 5.4, el exponente es -3 :

$$5.4 \times 10^{-3}$$

Por lo general, las calculadoras científicas pueden convertir números a notación exponencial utilizando una o dos teclas. Consulte el manual de su calculadora para ver cómo se lleva a cabo esta operación.

(b) Para sumar estos números a mano, los debemos convertir al mismo exponente.

$$(5.0 \times 10^{-2}) + (0.47 \times 10^{-2}) = (5.0 + 0.47) \times 10^{-2} = 5.5 \times 10^{-2}$$

(Observe que los resultados tienen sólo dos cifras significativas). Para llevar a cabo esta operación en una calculadora, introducimos el primer número, oprimimos la tecla $+$, luego el segundo número y por último el signo $=$.

(c) Para realizar a mano esta operación, tenemos

$$(5.98 \times 2.77) \times 10^{12-5} = 16.6 \times 10^7 = 1.66 \times 10^8$$

En una calculadora científica, introducimos 5.98×10^{12} , luego oprimimos la tecla $\times$, introducimos 2.77×10^{-5} y por último oprimimos la tecla $=$.

(d) Para realizar esta operación en una calculadora, introducimos el número, presionamos la tecla $\sqrt[4]{}$ (o INV y las teclas y^x), introducimos 4 y oprimimos la tecla $=$. El resultado es 1.15×10^{-3} .

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Realice las siguientes operaciones:

- (a) Escriba 67,000 en notación exponencial; muestre dos cifras significativas.
- (b) $(3.378 \times 10^{-3}) - (4.97 \times 10^{-5})$
- (c) $(1.84 \times 10^{15})(7.45 \times 10^{-2})$
- (d) $(6.67 \times 10^{-8})^3$

Respuestas: (a) 6.7×10^4 , (b) 3.328×10^{-3} , (c) 2.47×10^{16} , (d) 2.97×10^{-22} .

A.2 LOGARITMOS**Logaritmos comunes**

El logaritmo común, o de base 10 (abreviados log) de cualquier número es la potencia a la que se debe elevar 10 para igualar al número. Por ejemplo, el logaritmo común de 1000 (se escribe $\log 1000$) es 3, ya que elevar 10 a la tercera potencia es igual a 1000.

$$10^3 = 1000, \text{ por lo tanto, } \log 1000 = 3$$

Otros ejemplos son

$$\log 10^5 = 5$$

$$\log 1 = 0 \quad (\text{recuerde que } 10^0 = 1)$$

$$\log 10^{-2} = -2$$

En estos ejemplos el logaritmo común se puede obtener por inspección. Sin embargo, no es posible obtener por inspección el logaritmo de un número como 31.25. El logaritmo de 31.25 es el número x que satisface la siguiente relación:

$$10^x = 31.25$$

La mayoría de las calculadoras electrónicas tienen una tecla identificada como LOG que se puede utilizar para obtener logaritmos. Por ejemplo, en muchas calculadoras obtenemos el valor de $\log 31.25$ si introducimos 31.25 y oprimimos la tecla LOG. Obtenemos el siguiente resultado:

$$\log 31.25 = 1.4949$$

Observe que 31.25 es mayor que 10 (10^1) y menor que 100 (10^2). Por lo tanto, el valor de $\log 31.25$ se encuentra entre $\log 10$ y $\log 100$, es decir, entre 1 y 2.

Cifras significativas y logaritmos comunes

En el caso del logaritmo común de una cantidad medida, el número de dígitos después del punto decimal es igual al número de cifras significativas del número original. Por ejemplo, si 23.5 es una cantidad medida (con tres cifras significativas), entonces $\log 23.5 = 1.371$ (tres cifras significativas después del punto decimal).

Antilogaritmos

El proceso para determinar el número que corresponde a cierto logaritmo se conoce como la obtención de un *antilogaritmo*. Es lo contrario a obtener un logaritmo. Por ejemplo, vimos que $\log 23.5 = 1.371$. Esto significa que el antilogaritmo de 1.371 es 23.5.

$$\log 23.5 = 1.371$$

$$\text{antilog } 1.371 = 23.5$$

El proceso de obtener el antilogaritmo de un número es el mismo que elevar 10 a una potencia igual a dicho número.

$$\text{antilog } 1.371 = 10^{1.371} = 23.5$$

Muchas calculadoras tienen una tecla identificada como 10^x que le permite obtener los antilogaritmos de manera directa. En otras, será necesario oprimir una tecla identificada como INV (de inverso), seguido por la tecla LOG.

Logaritmos naturales

Los logaritmos basados en el número e se llaman logaritmos naturales (abreviados $\ln$), o de base e . El logaritmo natural de un número es la potencia a la que debe elevarse e (cuyo valor es 2.71828...) para igualar el número. Por ejemplo, el logaritmo natural de 10 es igual a 2.303.

$$e^{2.303} = 10, \text{ por lo tanto } \ln 10 = 2.303$$

Probablemente su calculadora tiene una tecla identificada como LN que le permite obtener los logaritmos naturales. Por ejemplo, para obtener el logaritmo natural de 46.8, introducimos 46.8 y oprimimos la tecla LN.

$$\ln 46.8 = 3.846$$

El antilogaritmo natural de un número es igual a e elevado a una potencia igual a ese número. Si su calculadora puede calcular logaritmos naturales, también podrá calcular los antilogaritmos naturales. En algunas calculadoras existe una tecla identificada como e^x que le permite calcular los antilogaritmos naturales de manera directa; en otras, será necesario oprimir primero la tecla INV seguida por la tecla LN. Por ejemplo, el antilogaritmo natural de 1.679 está dado por

$$\text{Antilogaritmo natural } 1.679 = e^{1.679} = 5.36$$

La relación entre los logaritmos comunes y los naturales es la siguiente:

$$\ln a = 2.303 \log a$$

Observe que el factor que relaciona a ambos, 2.303, es el logaritmo natural de 10, el cual calculamos arriba.

Operaciones matemáticas que involucran logaritmos

Debido a que los logaritmos son exponentes, las operaciones matemáticas que involucran logaritmos siguen las reglas para el uso de exponentes. Por ejemplo, el producto de z^a y z^b (donde z es cualquier número) está dado por

$$z^a \cdot z^b = z^{(a+b)}$$

De forma similar, el logaritmo (ya sea común o natural) de un producto es igual a la suma de los logaritmos de los números individuales.

$$\log ab = \log a + \log b \quad \ln ab = \ln a + \ln b$$

En el caso del logaritmo de un cociente,

$$\log(a/b) = \log a - \log b \quad \ln(a/b) = \ln a - \ln b$$

Utilizando las propiedades de los exponentes también es posible deducir las reglas para el logaritmo de un número elevado a una cierta potencia.

$$\log a^n = n \log a \quad \ln a^n = n \ln a$$

$$\log a^{1/n} = (1/n) \log a \quad \ln a^{1/n} = (1/n) \ln a$$

Problemas de pH

En química general con frecuencia se utilizan los logaritmos comunes para solucionar problemas de pH. El pH está definido como $-\log[\text{H}^+]$, donde $[\text{H}^+]$ es la concentración del ion hidrógeno en una disolución (Sección 16.4). El siguiente Ejercicio resuelto ilustra esta aplicación.

■ EJERCICIO RESUELTO 2 | Uso de logaritmos

- (a) ¿Cuál es el pH de una disolución en la que la concentración del ion hidrógeno es 0.015 M ?
 (b) Si el pH de una disolución es 3.80, ¿cuál es la concentración del ion hidrógeno?

SOLUCIÓN

1. Contamos con el valor de $[\text{H}^+]$. Utilizamos la tecla LOG de la calculadora para obtener el valor de $\log[\text{H}^+]$. El pH se obtiene cambiando el signo del valor obtenido (asegúrese de cambiar el signo *después* de obtener el logaritmo).

$$[\text{H}^+] = 0.015$$

$$\log[\text{H}^+] = -1.82 \quad (2 \text{ cifras significativas})$$

$$\text{pH} = -(-1.82) = 1.82$$

2. Para obtener la concentración del ion hidrógeno cuando tenemos un pH dado, es necesario obtener el antilogaritmo de $-\text{pH}$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3.80$$

$$\log[\text{H}^+] = -3.80$$

$$[\text{H}^+] = \text{antilog}(-3.80) = 10^{-3.80} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

■ EJERCICIO DE PRÁCTICA

Realice las siguientes operaciones: (a) $\log(2.5 \times 10^{-5})$, (b) $\ln 32.7$, (c) $\text{antilog } -3.47$, (d) $e^{-1.89}$.

Respuestas: (a) -4.60 , (b) 3.487 , (c) 3.4×10^{-4} , (d) 1.5×10^{-1} .

A.3 ECUACIONES CUADRÁTICAS

Una ecuación algebraica de la forma $ax^2 + bx + c = 0$ se conoce como *ecuación cuadrática*. Las dos soluciones a dicha ecuación están dadas por la fórmula cuadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

EJERCICIO RESUELTO 3 Uso de la ecuación cuadrática

Encuentre los valores de x que satisfacen la ecuación $2x^2 + 4x = 1$.

SOLUCIÓN

Para resolver la ecuación dada con respecto a x , primero es necesario ponerla en la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

y luego utilizar la fórmula cuadrática. Si

$$2x^2 + 4x = 1$$

entonces

$$2x^2 + 4x - 1 = 0$$

Utilizando la fórmula cuadrática, donde $a = 2$, $b = 4$ y $c = -1$, tenemos

$$\begin{aligned} x &= \frac{-4 \pm \sqrt{(4)(4) - 4(2)(-1)}}{2(2)} \\ &= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \frac{-4 \pm 4.899}{4} \end{aligned}$$

Las dos soluciones son

$$x = \frac{0.899}{4} = 0.225 \quad \text{y} \quad x = \frac{-8.899}{4} = -2.225$$

Con frecuencia en los problemas de química la solución negativa no tiene significado físico y sólo se utiliza la respuesta positiva.

A.4 GRÁFICAS

En general la forma más clara para representar la interrelación entre dos variables es graficarlas. Con frecuencia, la variable que varía experimentalmente, llamada *variable independiente*, se muestra a lo largo del eje horizontal (eje x). La variable que responde al cambio de la variable independiente, llamada *variable dependiente*, aparece a lo largo del eje vertical (eje y). Por ejemplo, considere un experimento en el que variamos la temperatura de un gas confinado y medimos su presión. La variable independiente es la temperatura y la variable dependiente es la presión. Los datos que aparecen en la tabla A-1 se pueden obtener por medio de este experimento. Estos datos se muestran en la figura A.1. La relación entre temperatura y presión es lineal. La ecuación para la gráfica de cualquier línea recta tiene la forma

$$y = mx + b$$

donde m es la pendiente de la línea y b es la intersección con el eje y . En el caso de la figura 1, podríamos decir que la relación entre temperatura y presión toma la forma

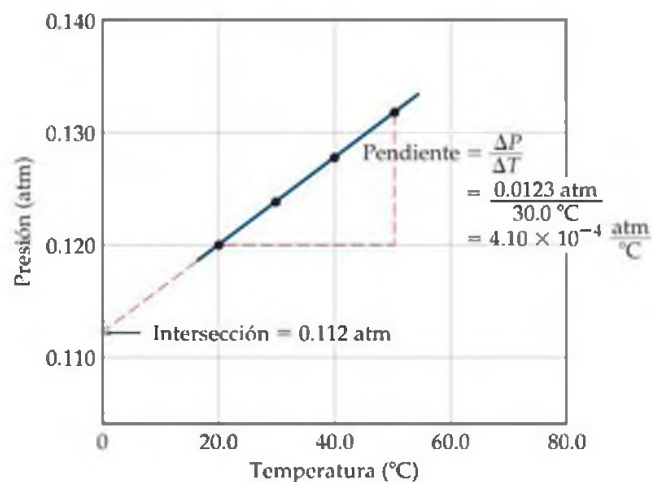
$$P = mT + b$$

donde P es la presión en atm y T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$. Como muestra la figura 1, la pendiente es $4.10 \times 10^{-4} \text{ atm}/^{\circ}\text{C}$ y la intersección, el punto donde la línea cruza el eje y , es 0.112 atm. Por lo tanto, la ecuación de la línea es

$$P = \left(4.10 \times 10^{-4} \frac{\text{atm}}{^{\circ}\text{C}}\right)T + 0.112 \text{ atm}$$

TABLA A-1 ■ Interrelación entre presión y temperatura

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Presión (atm)
20.0	0.120
30.0	0.124
40.0	0.128
50.0	0.132



▲ Figura A.1

A.5 DESVIACIÓN ESTÁNDAR

La desviación estándar de la media, s , es un método común para describir la precisión. Definimos la desviación estándar de la siguiente forma:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

donde N es el número de mediciones, $\bar{x}$ es el promedio (también llamado la media) y x_i representa las mediciones individuales. Las calculadoras electrónicas con funciones estadísticas integradas pueden calcular directamente el valor de s si se introducen las mediciones individuales.

Un valor pequeño de s indica una mayor precisión, lo que significa que los datos están agrupados de una manera más compacta alrededor de la media. La desviación estándar tiene un significado estadístico. Por lo tanto, si realizamos un gran número de mediciones, se espera que el 68% de los valores medidos se encuentren dentro de una desviación estándar de la media, sólo si asumimos que hay errores aleatorios asociados con las mediciones.

■ EJERCICIO RESUELTO 4 | Cálculo de una media y una desviación estándar

El porcentaje de carbono presente en un azúcar se mide cuatro veces: 42.01%, 42.28%, 41.79% y 42.25%. Calcule (a) la media y (b) la desviación estándar de estas mediciones.

SOLUCIÓN

(a) La media se encuentra sumando las cantidades y luego dividiéndolas entre el número de mediciones:

$$\bar{x} = \frac{42.01 + 42.28 + 41.79 + 42.25}{4} = \frac{168.33}{4} = 42.08$$

(b) La desviación estándar se encuentra utilizando la ecuación de arriba:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Ahora tabulemos los datos para poder apreciar claramente el cálculo de $\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$.

Porcentaje C	Diferencia entre la medición y la media, $(x_i - \bar{x})$	Cuadrado de la diferencia, $(x_i - \bar{x})^2$
42.01	$42.01 - 42.08 = -0.07$	$(-0.07)^2 = 0.005$
42.28	$42.28 - 42.08 = 0.20$	$(0.20)^2 = 0.040$
41.79	$41.79 - 42.08 = -0.29$	$(-0.29)^2 = 0.084$
42.25	$42.25 - 42.08 = 0.17$	$(0.17)^2 = 0.029$

La suma de las cantidades en la última columna es

$$\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = 0.005 + 0.040 + 0.084 + 0.029 = 0.16$$

Por lo tanto, la desviación estándar es

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{0.16}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{0.16}{3}} = \sqrt{0.053} = 0.23$$

De acuerdo con estas mediciones, sería apropiado representar el porcentaje de carbono medido como 42.08 ± 0.23 .

B

Propiedades del agua

Densidad: 0.99987 g/mL a 0 °C
 1.00000 g/mL a 4 °C
 0.99707 g/mL a 25 °C
 0.95838 g/mL a 100 °C

Calor de fusión: 6.008 kJ/mol a 0 °C

Calor de vaporización: 44.94 kJ/mol a 0 °C
 44.02 kJ/mol a 25 °C
 40.67 kJ/mol a 100 °C

Constante del producto iónico, K_w : 1.14×10^{-15} a 0 °C
 1.01×10^{-14} a 25 °C
 5.47×10^{-14} a 50 °C

Calor específico: Hielo (a -3 °C) 2.092 J/g-K
 Agua (a 14.5 °C) 4.184 J/g-K
 Vapor de agua (a 100 °C) 1.841 J/g-K

Presión de vapor (torr)

T (°C)	P	T (°C)	P	T (°C)	P	T (°C)	P
0	4.58	21	18.65	35	42.2	92	567.0
5	6.54	22	19.83	40	55.3	94	610.9
10	9.21	23	21.07	45	71.9	96	657.6
12	10.52	24	22.38	50	92.5	98	707.3
14	11.99	25	23.76	55	118.0	100	760.0
16	13.63	26	25.21	60	149.4	102	815.9
17	14.53	27	26.74	65	187.5	104	875.1
18	15.48	28	28.35	70	233.7	106	937.9
19	16.48	29	30.04	80	355.1	108	1004.4
20	17.54	30	31.82	90	525.8	110	1074.6

Cantidades termodinámicas de sustancias seleccionadas a 298.15 K (25 °C)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Aluminio				Carbono			
Al(s)	0	0	28.32	C(g)	718.4	672.9	158.0
AlCl ₃ (s)	-705.6	-630.0	109.3	C(s, diamante)	1.88	2.84	2.43
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	-1576.5	51.00	C(s, grafito)	0	0	5.69
Azufre				CCl ₄ (g)	-106.7	-64.0	309.4
S(s, rómbico)	0	0	31.88	CCl ₄ (l)	-139.3	-68.6	214.4
S ₈ (g)	102.3	49.7	430.9	CF ₄ (g)	-679.9	-635.1	262.3
SO ₂ (g)	-296.9	-300.4	248.5	CH ₄ (g)	-74.8	-50.8	186.3
SO ₃ (g)	-395.2	-370.4	256.2	C ₂ H ₂ (g)	226.77	209.2	200.8
SO ₄ ²⁻ (ac)	-909.3	-744.5	20.1	C ₂ H ₄ (g)	52.30	68.11	219.4
SOCl ₂ (l)	-245.6	—	—	C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.89	229.5
H ₂ S(g)	-20.17	-33.01	205.6	C ₃ H ₈ (g)	-103.85	-23.47	269.9
H ₂ SO ₄ (ac)	-909.3	-744.5	20.1	C ₄ H ₁₀ (g)	-124.73	-15.71	310.0
H ₂ SO ₄ (l)	-814.0	-689.9	156.1	C ₄ H ₁₀ (l)	-147.6	-15.0	231.0
Bario				C ₆ H ₆ (g)	82.9	129.7	269.2
Ba(s)	0	0	63.2	C ₆ H ₆ (l)	49.0	124.5	172.8
BaCO ₃ (s)	-1216.3	-1137.6	112.1	CH ₃ OH(g)	-201.2	-161.9	237.6
BaO(s)	-553.5	-525.1	70.42	CH ₃ OH(l)	-238.6	-166.23	126.8
Berilio				C ₂ H ₅ OH(g)	-235.1	-168.5	282.7
Be(s)	0	0	9.44	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	-174.76	160.7
BeO(s)	-608.4	-579.1	13.77	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273.02	-910.4	212.1
Be(OH) ₂ (s)	-905.8	-817.9	50.21	CO(g)	-110.5	-137.2	197.9
Bromo				CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.6
Br(g)	111.8	82.38	174.9	CH ₃ COOH(l)	-487.0	-392.4	159.8
Br ⁻ (ac)	-120.9	-102.8	80.71	Cesio			
Br ₂ (g)	30.71	3.14	245.3	Cs(g)	76.50	49.53	175.6
Br ₂ (l)	0	0	152.3	Cs(l)	2.09	0.03	92.07
HBr(g)	-36.23	-53.22	198.49	Cs(s)	0	0	85.15
Calcio				CsCl(s)	-442.8	-414.4	101.2
Ca(g)	179.3	145.5	154.8	Cloro			
Ca(s)	0	0	41.4	Cl(g)	121.7	105.7	165.2
CaCO ₃ (s, caldita)	-1207.1	-1128.76	92.88	Cl ⁻ (ac)	-167.2	-131.2	56.5
CaCl ₂ (s)	-795.8	-748.1	104.6	Cl ₂ (g)	0	0	222.96
CaF ₂ (s)	-1219.6	-1167.3	68.87	HCl(ac)	-167.2	-131.2	56.5
CaO(s)	-635.5	-604.17	39.75	HCl(g)	-92.30	-95.27	186.69
Ca(OH) ₂ (s)	-986.2	-898.5	83.4	Cobalto			
CaSO ₄ (s)	-1434.0	-1321.8	106.7	Co(g)	439	393	179
				Co(s)	0	0	28.4

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)
Cobre				FeCl₃(s)	-400	-334	142.3
Cu(g)	338.4	298.6	166.3	FeO(s)	-271.9	-255.2	60.75
Cu(s)	0	0	33.30	Fe ₂ O ₃ (s)	-822.16	-740.98	89.96
CuCl ₂ (s)	-205.9	-161.7	108.1	Fe ₃ O ₄ (s)	-1117.1	-1014.2	146.4
CuO(s)	-156.1	-128.3	42.59	FeS ₂ (s)	-171.5	-160.1	52.92
Cu ₂ O(s)	-170.7	-147.9	92.36	Litio			
Cromo				Li(g)	159.3	126.6	138.8
Cr(g)	397.5	352.6	174.2	Li(s)	0	0	29.09
Cr(s)	0	0	23.6	Li ⁺ (ac)	-278.5	-273.4	12.2
Cr ₂ O ₃ (s)	-1139.7	-1058.1	81.2	Li ⁺ (g)	685.7	648.5	133.0
Escandio				LiCl(s)	-408.3	-384.0	59.30
Sc(g)	377.8	336.1	174.7	Magnesio			
Sc(s)	0	0	34.6	Mg(g)	147.1	112.5	148.6
Estroncio				Mg(s)	0	0	32.51
SrO(s)	-592.0	561.9	54.9	MgCl ₂ (s)	-641.6	-592.1	89.6
Sr(g)	164.4	110.0	164.6	MgO(s)	-601.8	-569.6	26.8
Flúor				Mg(OH) ₂ (s)	-924.7	-833.7	63.24
F(g)	80.0	61.9	158.7	Manganeso			
F ⁻ (ac)	-332.6	-278.8	-13.8	Mn(g)	280.7	238.5	173.6
F ₂ (g)	0	0	202.7	Mn(s)	0	0	32.0
HF(g)	-268.61	-270.70	173.51	MnO(s)	-385.2	-362.9	59.7
Fósforo				MnO ₂ (s)	-519.6	-464.8	53.14
P(g)	316.4	280.0	163.2	MnO ₄ ⁻ (ac)	-541.4	-447.2	191.2
P ₂ (g)	144.3	103.7	218.1	Mercurio			
P ₄ (g)	58.9	24.4	280	Hg(g)	60.83	31.76	174.89
P ₄ (s, rojo)	-17.46	-12.03	22.85	Hg(l)	0	0	77.40
P ₄ (s, blanco)	0	0	41.08	HgCl ₂ (s)	-230.1	-184.0	144.5
PCl ₃ (g)	-288.07	-269.6	311.7	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-264.9	-210.5	192.5
PCl ₃ (l)	-319.6	-272.4	217	Níquel			
PF ₅ (g)	-1594.4	-1520.7	300.8	Ni(g)	429.7	384.5	182.1
PH ₃ (g)	5.4	13.4	210.2	Ni(s)	0	0	29.9
P ₄ O ₆ (s)	-1640.1	—	—	NiCl ₂ (s)	-305.3	-259.0	97.65
P ₄ O ₁₀ (s)	-2940.1	-2675.2	228.9	NiO(s)	-239.7	-211.7	37.99
POCl ₃ (g)	-542.2	-502.5	325	Nitrógeno			
POCl ₃ (l)	-597.0	-520.9	222	N(g)	472.7	455.5	153.3
H ₃ PO ₄ (ac)	-1288.3	-1142.6	158.2	N ₂ (g)	0	0	191.50
Hidrógeno				NH ₃ (ac)	-80.29	-26.50	111.3
H(g)	217.94	203.26	114.60	NH ₃ (g)	-46.19	-16.66	192.5
H ⁺ (ac)	0	0	0	NH ₄ ⁺ (ac)	-132.5	-79.31	113.4
H ⁺ (g)	1536.2	1517.0	108.9	N ₂ H ₄ (g)	95.40	159.4	238.5
H ₂ (g)	0	0	130.58	NH ₄ CN(s)	0.0	—	—
Hierro				NH ₄ Cl(s)	-314.4	-203.0	94.6
Fe(g)	415.5	369.8	180.5	NH ₄ NO ₃ (s)	-365.6	-184.0	151
Fe(s)	0	0	27.15	NO(g)	90.37	86.71	210.62
Fe ²⁺ (ac)	-87.86	-84.93	113.4	NO ₂ (g)	33.84	51.84	240.45
Fe ³⁺ (ac)	-47.69	-10.54	293.3	N ₂ O(g)	81.6	103.59	220.0
FeCl ₂ (s)	-341.8	-302.3	117.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66	98.28	304.3

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Nitrógeno (<i>cont.</i>)				Selenio			
NOCl(g)	52.6	66.3	264	H ₂ Se(g)	29.7	15.9	219.0
HNO ₃ (ac)	-206.6	-110.5	146	Silicio			
HNO ₃ (g)	-134.3	-73.94	266.4	Si(g)	368.2	323.9	167.8
Oxígeno				Si(s)	0	0	18.7
O(g)	247.5	230.1	161.0	SiC(s)	-73.22	-70.85	16.61
O ₂ (g)	0	0	205.0	SiCl ₄ (l)	-640.1	-572.8	239.3
O ₃ (g)	142.3	163.4	237.6	SiO ₂ (s, cuarzo)	-910.9	-856.5	41.84
OH ⁻ (ac)	-230.0	-157.3	-10.7	Sodio			
H ₂ O(g)	-241.82	-228.57	188.83	Na(g)	107.7	77.3	153.7
H ₂ O(l)	-285.83	-237.13	69.91	Na(s)	0	0	51.45
H ₂ O ₂ (g)	-136.10	-105.48	232.9	Na ⁺ (ac)	-240.1	-261.9	59.0
H ₂ O ₂ (g)	-187.8	-120.4	109.6	Na ⁺ (g)	609.3	574.3	148.0
Plata				NaBr(ac)	-360.6	-364.7	141.00
Ag(s)	0	0	42.55	NaBr(s)	-361.4	-349.3	86.82
Ag ⁺ (ac)	105.90	77.11	73.93	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.9	-1047.7	136.0
AgCl(s)	-127.0	-109.70	96.11	NaCl(ac)	-407.1	-393.0	115.5
Ag ₂ O(s)	-31.05	-11.20	121.3	NaCl(g)	-181.4	-201.3	229.8
AgNO ₃ (s)	-124.4	-33.41	140.9	NaCl(s)	-410.9	-384.0	72.33
Plomo				NaHCO ₃ (s)	-947.7	-851.8	102.1
Pb(s)	0	0	68.85	NaNO ₃ (ac)	-446.2	-372.4	207
PbBr ₂ (s)	-277.4	-260.7	161	NaNO ₃ (s)	-467.9	-367.0	116.5
PbCO ₃ (s)	-699.1	-625.5	131.0	NaOH(ac)	-469.6	-419.2	49.8
Pb(NO ₃) ₂ (ac)	-421.3	-246.9	303.3	NaOH(s)	-425.6	-379.5	64.46
Pb(NO ₃) ₂ (s)	-451.9	—	—	Na ₂ OH ₄ (s)	-1387.1	-1270.2	149.6
PbO(s)	-217.3	-187.9	68.70	Titanio			
Potasio				Ti(g)	468	422	180.3
K(g)	89.99	61.17	160.2	Ti(s)	0	0	30.76
K(s)	0	0	64.67	TiCl ₄ (g)	-763.2	-726.8	354.9
KCl(s)	-435.9	-408.3	82.7	TiCl ₄ (l)	-804.2	-728.1	221.9
KClO ₃ (s)	-391.2	-289.9	143.0	TiO ₂ (s)	-944.7	-889.4	50.29
KClO ₃ (ac)	-349.5	-284.9	265.7	Vanadio			
K ₂ CO ₃ (s)	-1150.18	-1064.58	155.44	V(g)	514.2	453.1	182.2
KNO ₃ (s)	-492.70	-393.13	132.9	V(s)	0	0	28.9
K ₂ O(s)	-363.2	-322.1	94.14	Yodo			
KO ₂ (s)	-284.5	-240.6	122.5	I(g)	106.60	70.16	180.66
K ₂ O ₂ (s)	-495.8	-429.8	113.0	I ⁻ (ac)	-55.19	-51.57	111.3
KOH(s)	-424.7	-378.9	78.91	I ₂ (g)	62.25	19.37	260.57
KOH(ac)	-482.4	-440.5	91.6	I ₂ (s)	0	0	116.73
Rubidio				HI(g)	25.94	1.30	206.3
Rb(g)	85.8	55.8	170.0	Zinc			
Rb(s)	0	0	76.78	Zn(g)	130.7	95.2	160.9
RbCl(s)	-430.5	-412.0	92	Zn(s)	0	0	41.63
RbClO ₃ (s)	-392.4	-292.0	152	ZnCl ₂ (s)	-415.1	-369.4	111.5
				ZnO(s)	-348.0	-318.2	43.9

D

Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas

TABLA D-1 ■ Constantes de disociación de ácidos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acético	CH_3COOH (o $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)	1.8×10^{-5}		
Arsénico	H_3AsO_4	5.6×10^{-3}	1.0×10^{-7}	3.0×10^{-12}
Arsenoso	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Ascórbico	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (o $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$)	6.3×10^{-5}		
Bórico	H_3BO_3	5.8×10^{-10}		
Butanoico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (o $\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$)	1.5×10^{-5}		
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Cianhídrico	HCN	4.9×10^{-10}		
Ciánico	HCNO	3.5×10^{-4}		
Cítrico	$\text{HOOC}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (o $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Cloroacético	CH_2ClCOOH (o $\text{HC}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}$)	1.4×10^{-3}		
Cloroso	HClO_2	1.1×10^{-2}		
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (o $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$)	1.3×10^{-10}		
Fluorhídrico	HF	6.8×10^{-4}		
Fórmico	HCOOH (o HCHO_2)	1.8×10^{-4}		
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Hidrazoico	HN_3	1.9×10^{-5}		
Hidrogenocromato, ion	HCrO_4^-	3.0×10^{-7}		
Hidrogenoseleniato, ion	HSeO_4^-	2.2×10^{-2}		
Hipobromoso	HBrO	2.5×10^{-9}		
Hipocloroso	HClO	3.0×10^{-8}		
Hipoyodoso	HIO	2.3×10^{-11}		
Láctico	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (o $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$)	1.4×10^{-4}		
Malónico	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (o $\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$)	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-6}	
Nitroso	HNO_2	4.5×10^{-4}		
Oxálico	$(\text{COOH})_2$ (o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Paraperyódico	H_5IO_6	2.8×10^{-2}	5.3×10^{-9}	
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	2.4×10^{-12}		
Pirofosfórico	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	3.0×10^{-2}	4.4×10^{-3}	2.1×10^{-7}
Propiónico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (o $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$)	1.3×10^{-5}		
Selenioso	H_2SeO_3	2.3×10^{-3}	5.3×10^{-9}	
Sulfhídrico	H_2S	9.5×10^{-8}	1×10^{-19}	
Sulfúrico	H_2SO_4	Ácido fuerte	1.2×10^{-2}	
Sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Tartárico	$\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ (o $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	
Yódico	HIO_3	1.7×10^{-1}		

TABLA D-2 ■ Constantes de disociación de bases a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_b
Amoníaco	NH_3	1.8×10^{-5}
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.3×10^{-10}
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.4×10^{-4}
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	6.4×10^{-4}
Hidracina	H_2NNH_2	1.3×10^{-6}
Hidroxilamina	HONH_2	1.1×10^{-8}
Metilamina	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.7×10^{-9}
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6.4×10^{-5}

TABLA D-3 ■ Constantes del producto de solubilidad de compuestos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{ps}	Nombre	Fórmula	K_{ps}
Bromato de plata	AgBrO_3	5.5×10^{-5}	Hidróxido de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6.5×10^{-6}
Bromuro de cobre(I)	CuBr	5.3×10^{-9}	Hidróxido de cobalto(II)	$\text{Co}(\text{OH})_2$	1.3×10^{-15}
Bromuro de plata	AgBr	5.0×10^{-13}	Hidróxido de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	4.8×10^{-20}
Carbonato de bario	BaCO_3	5.0×10^{-9}	Hidróxido de cromo(III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1.6×10^{-30}
Carbonato de cadmio	CdCO_3	1.8×10^{-14}	Hidróxido de hierro(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	7.9×10^{-16}
Carbonato de calcio (calcita)	CaCO_3	4.5×10^{-9}	Hidróxido de magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-11}
Carbonato de cobalto(II)	CoCO_3	1.0×10^{-10}	Hidróxido de manganeso(II)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	1.6×10^{-13}
Carbonato de cobre(II)	CuCO_3	2.3×10^{-10}	Hidróxido de níquel(II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6.0×10^{-16}
Carbonato de estroncio	SrCO_3	9.3×10^{-10}	Hidróxido de zinc	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	3.0×10^{-16}
Carbonato de hierro(II)	FeCO_3	2.1×10^{-11}	Oxalato de bario	BaC_2O_4	1.6×10^{-6}
Carbonato de magnesio	MgCO_3	3.5×10^{-8}	Oxalato de magnesio	MgC_2O_4	8.6×10^{-5}
Carbonato de manganeso(II)	MnCO_3	5.0×10^{-10}	Oxalato de zinc	ZnC_2O_4	2.7×10^{-8}
Carbonato de níquel(II)	NiCO_3	1.3×10^{-7}	Sulfato de bario	BaSO_4	1.1×10^{-10}
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	Sulfato de calcio	CaSO_4	2.4×10^{-5}
Carbonato de plomo(II)	PbCO_3	7.4×10^{-14}	Sulfato de plata	Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}
Carbonato de zinc	ZnCO_3	1.0×10^{-10}	Sulfato de plomo(II)	PbSO_4	6.3×10^{-7}
Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	Sulfuro de cadmio*	CdS	8×10^{-28}
Cloruro de plata	AgCl	1.8×10^{-10}	Sulfuro de cobalto(II)*	CoS	5×10^{-22}
Cloruro de plomo(II)	PbCl_2	1.7×10^{-5}	Sulfuro de cobre(II)*	CuS	6×10^{-37}
Cromato de bario	BaCrO_4	2.1×10^{-10}	Sulfuro de estaño(II)*	SnS	1×10^{-26}
Cromato de calcio	CaCrO_4	7.1×10^{-4}	Sulfuro de manganeso(II)*	MnS	2×10^{-53}
Cromato de plata	Ag_2CrO_4	1.2×10^{-12}	Sulfuro de mercurio(II)*	HgS	2×10^{-53}
Cromato de plomo(II)	PbCrO_4	2.8×10^{-13}	Sulfuro de níquel(II)*	NiS	3×10^{-20}
Fluoruro de bario	BaF_2	1.7×10^{-6}	Sulfuro de plata*	Ag_2S	6×10^{-51}
Fluoruro de calcio	CaF_2	3.9×10^{-11}	Sulfuro de plomo(II)*	PbS	3×10^{-28}
Fluoruro de lantano	LaF_3	2×10^{-19}	Sulfuro de zinc*	ZnS	2×10^{-25}
Fluoruro de plomo(II)	PbF_2	3.6×10^{-8}	Yodato de lantano	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	6.1×10^{-12}
Fosfato de calcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.0×10^{-29}	Yoduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	1.1×10^{-28}
Hidróxido de cadmio	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	2.5×10^{-14}	Yoduro de plata	AgI	8.3×10^{-17}

* Para un equilibrio de solubilidad del tipo $\text{MS}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{M}^{2+}(ac) + \text{HS}^-(ac) + \text{OH}^-(ac)$.

Potenciales estándar de reducción a 25 °C

Media reacción	$E^{\circ}(\text{V})$	Media reacción	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Ag}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.799	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$	-0.83
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^{-}(\text{ac})$	+0.095	$\text{HO}_2^{-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 3 \text{OH}^{-}(\text{ac})$	+0.88
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{ac})$	+0.222	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.776
$\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{CN}^{-}(\text{ac})$	-0.31	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Hg}(\text{l})$	+0.789
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$	+0.446	$2 \text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	+0.920
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{ac})$	-0.151	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.854
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac})$	+0.01	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{I}^{-}(\text{ac})$	+0.536
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66	$2 \text{IO}_3^{-}(\text{ac}) + 12 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 10 \text{e}^{-} \longrightarrow$	
$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow$		$\text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.195
$\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.559	$\text{K}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.925
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90	$\text{Li}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{BiO}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Bi}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.32	$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Br}^{-}(\text{ac})$	+1.065	$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$2 \text{BrO}_3^{-}(\text{ac}) + 12 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 10 \text{e}^{-} \longrightarrow$		$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow$	
$\text{Br}_2(\text{l}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.52	$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac})$	-0.49	$\text{MnO}_4^{-}(\text{ac}) + 8 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 5 \text{e}^{-} \longrightarrow$	
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87	$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403	$\text{MnO}_4^{-}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow$	
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{ac})$	+0.59
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^{-}(\text{ac})$	+1.359	$\text{HNO}_2(\text{ac}) + \text{H}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.00
$2 \text{HClO}(\text{ac}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow$		$\text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 4 \text{OH}^{-}(\text{ac}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{ac})$	-1.16
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.63	$\text{N}_2(\text{g}) + 5 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^{+}(\text{ac})$	-0.23
$\text{ClO}^{-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cl}^{-}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$	+0.89	$\text{NO}_3^{-}(\text{ac}) + 4 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
$2 \text{ClO}_3^{-}(\text{ac}) + 12 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 10 \text{e}^{-} \longrightarrow$		$\text{Na}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.47	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.28
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.277	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	+1.842	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 4 \text{OH}^{-}(\text{ac})$	+0.40
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	+0.68
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{ac})$	-0.41	$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07
$\text{CrO}_7^{2-}(\text{ac}) + 14 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 6 \text{e}^{-} \longrightarrow$		$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2 \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33	$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{ac}) + 3 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow$	
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow$		$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.685
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 5 \text{OH}^{-}(\text{ac})$	-0.13	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{ac})$	-0.356
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.337	$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{ac})$	+0.73
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{ac})$	+0.153	$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.141
$\text{Cu}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.521	$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) + 4 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{S}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.45
$\text{CuI}(\text{s}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{ac})$	-0.185	$\text{HSO}_4^{-}(\text{ac}) + 3 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow$	
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{F}^{-}(\text{ac})$	+2.87	$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.17
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440	$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.136
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+0.771	$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	+0.154
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{ac})$	+0.36	$\text{VO}_2^{+}(\text{ac}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{VO}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.00
$2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763

Respuestas a ejercicios seleccionados

Capítulo 1

1.1 (a) Elemento puro: i, v (b) mezcla de elementos: vi (c) compuesto puro: iv (d) mezcla de un elemento y un compuesto: ii, iii 1.4 La esfera de aluminio (densidad = 2.70 g/cm^3) es la más ligera, luego el níquel (densidad = 8.90 g/cm^3), después la plata (densidad = 10.49 g/cm^3). 1.6 (a) 7.5 cm, 2 cifras significativas (cif. signif.) (b) 140°C , 2 cif. signif. 1.8 (a) 2 cifras significativas (cif. signif.) (b) 2 cif. signif. 1.11 (a) Mezcla heterogénea (b) mezcla homogénea (heterogénea si hay partículas no disueltas) (c) sustancia pura (d) mezcla homogénea. 1.13 (a) S (b) Mg (c) K (d) Cl (e) Cu (f) flúor (g) níquel (h) sodio (i) aluminio (j) silicio 1.15 C es un compuesto; contiene carbono y oxígeno. A es un compuesto; al menos contiene carbono y oxígeno. B no está definido por los datos proporcionados; es probable que se trate de un compuesto, debido a que existen pocos elementos como sólidos blancos. 1.17 Propiedades físicas: blanco plateado; brillante; punto de fusión = 649°C ; punto de ebullición = 1105°C ; densidad a 20°C = 1.738 g/cm^3 ; maleable; dúctil; buen conductor. Propiedades químicas: arde en el aire; reacciona con Cl_2 . 1.19 (a) Químico (b) físico (c) físico (d) químico (e) químico 1.21 (a) Agregar agua para disolver el azúcar; filtrar esta mezcla, recolectar la arena en papel filtro y el azúcar en un matraz. Evaporar el agua del matraz para recuperar azúcar sólida. (b) Calentar la mezcla hasta que el azufre se funda, luego decantar el azufre líquido. 1.23 (a) 1×10^{-1} (b) 1×10^{-2} (c) 1×10^{-15} (d) 1×10^{-6} (e) 1×10^6 (f) 1×10^3 (g) 1×10^{-9} (h) 1×10^{-3} (i) 1×10^{-12} 1.25 (a) 17°C (b) 422.1°F (c) 506 K (d) 108°F (e) 1644 K 1.27 (a) 1.59 g/mL . El tetracloruro de carbono, 1.59 g/mL , es más denso que el agua, 1.00 g/mL ; el tetracloruro de carbono se hundirá en lugar de flotar en el agua. (b) 1.609 kg (c) 50.35 cm^3 1.29 (a) Densidad calculada = 0.86 g/mL . Es probable que la sustancia sea tolueno, densidad = 0.866 g/mL . (b) 40.4 mL de etilenglicol (c) $1.11 \times 10^3 \text{ g}$ de níquel 1.31 $4.6 \times 10^{-8} \text{ m}$; 46 nm 1.33 Exactos: (c), (d) y (f) 1.35 (a) 3 (b) 2 (c) 5 (d) 3 (e) 5 1.37 (a) 1.025×10^2 (b) 6.570×10^5 (c) 8.543×10^{-3} (d) 2.579×10^{-4} (e) -3.572×10^{-2} 1.39 (a) 21.11 (b) 237.4 (c) 652 (d) 7.66×10^{-2} 1.41 (a) $1 \times 10^6 \text{ nm/mm}$ (b) $1 \times 10^{-6} \text{ kg/mg}$ (c) $3.28 \times 10^3 \text{ km/ft}$ (d) $16.4 \text{ cm}^3/\text{in}^3$ 1.43 (a) 76 mL (b) $50. \text{ nm}$ (c) $6.88 \times 10^{-4} \text{ s}$ (d) $2.3 \times 10^2 \text{ g}$ (e) 1.55 g/L (f) $6.151 \times 10^{-3} \text{ L/s}$ 1.45 (a) $4.32 \times 10^5 \text{ s}$ (b) 88.5 m (c) $\$0.499/\text{L}$ (d) 46.6 km/h (e) 1.420 L/s (f) 707.9 cm^3 1.47 (a) $1.2 \times 10^2 \text{ L}$ (b) $4 \times 10^2 \text{ mg}$ (c) 9.64 km/L (d) 26 mL 1.49 52 kg de aire 1.51 Utilice cm como unidad de comparación ($1 \text{ in} \approx 2.5 \text{ cm}$). $57 \text{ cm} = 57 \text{ cm}$; $14 \text{ in} \approx 35 \text{ cm}$; $1.1 \text{ m} = 110 \text{ cm}$. El orden de la longitud de menor a mayor es $14 \text{ in} < 57 \text{ cm} < 1.1 \text{ m}$. 1.53 (a) $\$0.91$ (b) Debido a que las monedas vienen en números enteros, se necesitan 3 monedas. 1.55 La composición es el contenido de una sustancia; la estructura es la distribución o arreglo de este contenido. 1.58 8.47 g O ; la ley de la composición constante 1.61 (a) Volumen (b) área (c) volumen (d) densidad (e) tiempo (f) longitud (g) temperatura 1.64 (a) 1.13×10^5 monedas de 25 centavos (b) $6.41 \times 10^5 \text{ g}$ (c) $\$2.83 \times 10^4$ (d) 3.1×10^8 pilas (aproximadamente 310 millones de pilas!). 1.67 El líquido más denso, Hg, se hundirá; el menos denso, ciclohexano, flotará; el H_2O estará en medio. 1.70 Densidad del sólido = 1.63 g/mL 1.73 (a) Densidad del abono = 0.13 g/cm^3 , densidad de la tierra = 2.5 g/cm^3 . No es correcto decir que el abono es más "ligero" que la tierra. Los volúmenes deben especificarse para comparar las masas. (b) Compre 7 bolsas de abono (se necesitan 6.9). 1.76 El diámetro interno del tubo es 1.13 cm .

1.79 La separación es exitosa si en el papel se aprecian dos puntos distintos. Para cuantificar las características de la separación, calcule un valor de referencia para cada punto: distancia recorrida por el punto / distancia recorrida por el disolvente. Si los valores de los dos puntos son muy diferentes, la separación es exitosa. 1.81 (a) Densidad = 1.04 g/mL (b) $5.2 \times 10^3 \text{ g}$ de propilenglicol proporcionan la misma protección anticongelante que 1.00 gal de etilenglicol. (c) 1.3 gal de propilenglicol proporcionan la misma protección anticongelante que 1.00 gal de etilenglicol.

Capítulo 2

2.1 (a) La trayectoria de la partícula cargada se desvía porque es repelida por la placa con carga negativa y atraída por la placa con carga positiva. (b) (-) (c) aumenta (d) disminuye 2.4 La partícula es un ion. $^{32}_{16}\text{S}^{2-}$ 2.6 Fórmula: IF_5 ; nombre: pentafluoruro de yodo; el compuesto es molecular. 2.9 El postulado 4 de la teoría atómica establece que el número relativo y los tipos de átomos de un compuesto son constantes, sin importar la fuente. Por lo tanto, 1.0 g de agua pura siempre debe contener las mismas cantidades relativas de hidrógeno y oxígeno, sin importar dónde o cómo se obtenga la muestra. 2.11 (a) 0.5711 g O/1 g N ; 1.142 g O/1 g N ; 2.284 g O/1 g N ; 2.855 g O/1 g N (b) Los números del inciso (a) obedecen a la ley de las proporciones múltiples. Las proporciones múltiples surgen debido a que los átomos son entidades indivisibles combinadas, como establece la teoría atómica de Dalton. 2.13 (1) Los campos eléctrico y magnético desviaron los rayos de la misma forma en que desviarían partículas con carga negativa. (2) Una placa metálica expuesta a rayos catódicos adquirió una carga negativa. 2.15 (a) Si la placa positiva estuviera debajo de la placa negativa, las gotas de aceite "cubiertas" de electrones con carga negativa serían atraídas hacia la placa con carga positiva y descenderían mucho más rápido. (b) Entre más veces se repite una medición, existen más posibilidades de detectar y compensar errores experimentales. Millikan quería demostrar la validez de su resultado a través de la repetición. 2.17 (a) 0.19 nm ; 1.9×10^2 o 190 pm (b) 2.6×10^6 átomos de Kr (c) $2.9 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ 2.19 (a) Protón, neutrón, electrón (b) protón = +1, neutrón = 0, electrón = -1 (c) El neutrón tiene más masa (el neutrón y el protón tienen masas muy similares). (d) El electrón tiene menos masa. 2.21 (a) El número atómico es el número de protones en el núcleo de un átomo. El número de masa es el número total de partículas nucleares, protones más neutrones, en un átomo. (b) número de masa 2.23 (a) $^{40}_{18}\text{Ar}$: 18 p, 22 n, 18 e (b) $^{65}_{30}\text{Zn}$: 30 p, 35 n, 30 e (c) $^{70}_{31}\text{Ga}$: 31 p, 39 n, 31 e (d) $^{80}_{35}\text{Br}$: 35 p, 45 n, 35 e (e) $^{184}_{74}\text{W}$: 74 p, 110 n, 74 e (f) $^{243}_{95}\text{Am}$: 95 p, 148 n, 95e

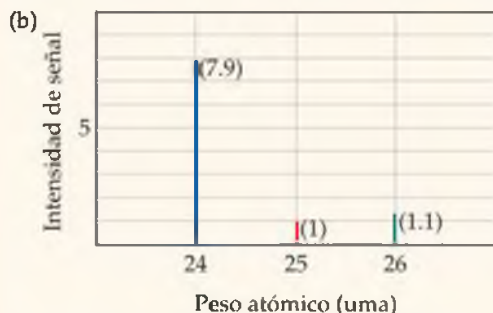
2.25

Símbolo	^{52}Cr	^{55}Mn	^{112}Cd	^{222}Rn	^{207}Pb
Protones	24	25	48	86	82
Neutrones	28	30	64	136	125
Electrones	24	25	48	86	82
Núm. de masa	52	55	112	222	207

2.27 (a) $^{196}_{78}\text{Pt}$ (b) $^{84}_{36}\text{Kr}$ (c) $^{75}_{33}\text{As}$ (d) $^{24}_{12}\text{Mg}$ 2.29 (a) $^{12}_6\text{C}$ (b) Los pesos atómicos son masas atómicas promedio, la suma de la masa de cada isótopo natural de un elemento multiplicado por su abundancia fraccionaria. Cada átomo de B tendrá la masa de uno de los isótopos naturales, mientras que el "peso atómico" es un valor promedio. 2.31 63.55 uma

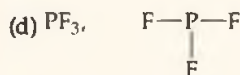
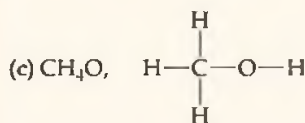
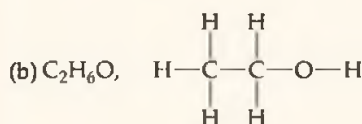
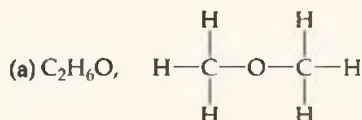
R-2 RESPUESTAS A EJERCICIOS SELECCIONADOS

2.33 (a) En los experimentos de Thomson sobre los rayos catódicos y en la espectrometría de masas, un flujo de partículas cargadas pasa a través de los polos de un imán. Las partículas cargadas son desviadas por el campo magnético de acuerdo con su masa y carga. (b) El rótulo del eje x corresponde al peso atómico y el del eje y corresponde a la intensidad de señal. (c) Las partículas sin carga no se desvían en un campo magnético. El efecto del campo magnético sobre partículas con carga en movimiento es la base de su separación de acuerdo con su masa. **2.35** (a) masa atómica promedio = 24.31 uma



2.37 (a) Cr (metal) (b) He (no metal) (c) P (no metal) (d) Zn (metal) (e) Mg (metal) (f) Br (no metal) (g) As (metaloide)
2.39 K, metales alcalinos (metal) (b) I, halógenos (no metal) (c) Mg, metales alcalinotérreos (metal) (d) Ar, gases nobles (no metal) (e) S, calcógenos (no metal) **2.41** Una fórmula empírica muestra la razón molar más simple de elementos en un compuesto. Una fórmula molecular muestra el número exacto y el tipo de átomos en una molécula. Una fórmula estructural muestra cuáles átomos están unidos con cuáles.
2.43 (a) AlBr₃ (b) C₄H₅ (c) C₂H₄O (d) P₂O₅ (e) C₃H₂Cl (f) BNH₂ **2.45** (a) 6 (b) 6 (c) 12

2.47



2.49

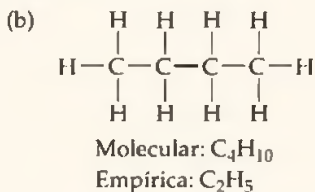
Símbolo	⁵⁹ Co ³⁺	⁸⁰ Se ²⁻	¹⁹² Os ²⁺	²⁰⁰ Hg ²⁺
Protones	27	34	76	80
Neutrones	32	46	116	120
Electrones	24	36	74	78
Carga neta	3+	2-	2+	2+

2.51 (a) Mg²⁺ (b) Al³⁺ (c) K⁺ (d) S²⁻ (e) F⁻ **2.53** GaF₃, fluoruro de galio(III) (b) LiH, hidruro de litio, (c) AlI₃, yoduro de aluminio (d) K₂S, sulfuro de potasio **2.55** (a) CaBr₂ (b) K₂CO₃ (c) Al(CH₃COO)₃ (d) (NH₄)₂SO₄ (e) Mg₃(PO₄)₂

2.57

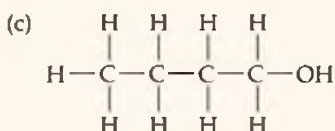
Ion	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
Cl ⁻	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	FeCl ₃
OH ⁻	KOH	NH ₄ OH	Mg(OH) ₂	Fe(OH) ₃
CO ₃ ²⁻	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ (CO ₃) ₃
PO ₄ ³⁻	K ₃ PO ₄	(NH ₄) ₃ PO ₄	Mg ₃ PO ₄	FePO ₄

2.59 Molecular: (a) B₂H₆ (b) CH₃OH (f) NOCl (g) NF₃. Iónico: (c) LiNO₃ (d) Sc₂O₃ (e) CsBr (h) Ag₂SO₄ **2.61** (a) ClO₂⁻ (b) Cl⁻ (c) ClO₃⁻ (d) ClO₄⁻ (e) ClO⁻ **2.63** (a) calcio, 2+; óxido, 2- (b) sodio, 1+; sulfato, 2- (c) potasio, 1+; perclorato, 1- (d) hierro, 2+, nitrato, 1- (e) cromo, 3+; hidróxido, 1- **2.65** (a) Óxido de magnesio (b) cloruro de aluminio (c) fosfato de litio (d) perclorato de bario (e) nitrato de cobre(II) (f) hidróxido de hierro(II) (hidróxido ferroso) (g) acetato de calcio (h) carbonato de cromo(III) (carbonato crómico) (i) cromato de potasio (j) sulfato de amonio **2.67** (a) Al(OH)₃ (b) K₂SO₄ (c) Cu₂O (d) Zn(NO₃)₂ (e) HgBr₂ (f) Fe₂(CO₃)₃ (g) NaBrO **2.69** Ácido bromico (b) ácido bromhídrico (c) ácido fosfórico (d) HClO (e) HIO₃ (f) H₂SO₃ **2.71** (a) Hexafluoruro de azufre (b) pentafluoruro de yodo (c) trióxido de xenón (d) N₂O₄ (e) HCN (f) P₄S₆ **2.73** (a) ZnCO₃, ZnO, CO₂ (b) HF, SiO₂, SiF₄, H₂O (c) SO₂, H₂O, H₂SO₃ (d) PH₃ (e) HClO₄, Cd, Cd(ClO₄)₂ (f) VBr₃ **2.75** (a) Un hidrocarburo es un compuesto formado únicamente por los elementos hidrógeno y carbono.



2.77 (a) Los grupos funcionales son grupos de átomos específicos que son constantes de una molécula a la siguiente.

(b) —OH



2.79 (a) Dalton postuló la teoría atómica, la cual se basa en el átomo indivisible como la unidad más pequeña de un elemento que puede combinarse con otros elementos. (b) Thomson midió la relación carga-masa del electrón y propuso el modelo del átomo "pudding con pasas". (c) Millikan midió la carga de un electrón. (d) Rutherford postuló el átomo nuclear, donde la mayoría de la masa del átomo se concentra en un núcleo pequeño y denso y los electrones se mueven a través del espacio que rodea el núcleo. **2.82** (a) 2 protones, 1 neutrón, 2 electrones (b) El tritio, ³H, tiene más masa. (c) Se requeriría una precisión de 1 × 10⁻²⁷ g para diferenciar el ³H y ³He. **2.85** El arreglo A, 4.1 × 10¹⁴ átomos/cm² (b) El arreglo B, 4.7 × 10¹⁴ átomos/cm² (c) La razón de átomos que van del arreglo B al A es 1.2 a 1. En tres dimensiones, el arreglo B da pie a una mayor densidad de Rb. **2.88** (a) ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O (b) Todos los isótopos son átomos del mismo elemento, oxígeno, con el mismo número atómico, 8 protones en el núcleo y 8 electrones. Esperamos que sus arreglos electrónicos sean iguales y que sus propiedades químicas sean muy similares. Cada uno tiene un número distinto de neutrones, un número de masa distinto y una masa atómica diferente.

2.91 (a) $^{69}_{31}\text{Ga}$, 31 protones, 38 neutrones; $^{71}_{31}\text{Ga}$, 31 protones, 40 neutrones (b) $^{69}_{31}\text{Ga}$, 60.3%, $^{71}_{31}\text{Ga}$, 39.7%. 2.94 (a) 5 cifras significativas (b) Un electrón tiene el 0.05444% de la masa de un átomo de ^1H . 2.98 (a) Óxido de níquel(II), 2+ (b) Óxido de manganeso(IV), 4+ (c) Óxido de cromo(III), 3+ (d) Óxido de molibdeno(VI), 6+ 2.102 (a) Cloruro de sodio (b) bicarbonato de sodio (o hidrogeno carbonato de sodio) (c) hipoclorito de sodio (d) hidróxido de sodio (e) carbonato de amonio (f) sulfato de calcio 2.104 (a) CaS , $\text{Ca}(\text{HS})_2$ (b) HBr , HBrO_3 (c) AlN , $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ (d) FeO , Fe_2O_3 (e) NH_3 , NH_4^+ (f) K_2SO_3 , KHSO_3 (g) Hg_2Cl_2 , HgCl_2 (h) HClO_3 , HClO_4

Capítulo 3

3.1 La ecuación (a) es la que mejor describe la reacción.

3.3 (a) NO_2 (b) No, ya que no hay manera de saber si las fórmulas empírica y molecular son iguales. El NO_2 representa la razón más simple de átomos en una molécula, pero no es la única fórmula molecular posible. 3.5 (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (b) 75.0 g/mol (c) 225 g (d) el %N en masa en la glicina es 18.7%.

3.7



$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$. Ocho átomos de N (4 moléculas de N_2) requieren 24 átomos de H (12 moléculas de H_2) para completar la reacción. Sólo hay 9 moléculas de H_2 disponibles, por lo que el H_2 es el reactivo limitante. Nueve moléculas de H_2 (18 átomos de H) determinan que se producen 6 moléculas de NH_3 . Una molécula de N_2 está en exceso. 3.9 (a) La conservación de la masa (b) Los subíndices de las fórmulas químicas no deben modificarse cuando se balancean ecuaciones, ya que al cambiar el subíndice cambiamos la identidad del compuesto (*ley de la composición constante*). (c) $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{H}_2\text{O}(g)$, $\text{NaCl}(ac)$, $\text{NaCl}(s)$ 3.11 (a) $2 \text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g)$ (b) $\text{N}_2\text{O}_5(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2 \text{HNO}_3(ac)$ (c) $\text{CH}_4(g) + 4 \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{CCl}_4(l) + 4 \text{HCl}(g)$ (d) $\text{Al}_4\text{C}_3(s) + 12 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 4 \text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3 \text{CH}_4(g)$ (e) $2 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2(l) + 13 \text{O}_2(g) \longrightarrow 10 \text{CO}_2(g) + 10 \text{H}_2\text{O}(l)$ (f) $2 \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$ (g) $\text{Mg}_3\text{N}_2(s) + 4 \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow 3 \text{MgSO}_4(ac) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(ac)$

3.13 (a) $\text{CaC}_2(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(ac) + \text{C}_2\text{H}_2(g)$

(b) $2 \text{KClO}_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{KCl}(s) + 3 \text{O}_2(g)$

(c) $\text{Zn}(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(ac) + \text{H}_2(g)$

(d) $\text{PCl}_3(l) + 3 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(ac) + 3 \text{HCl}(ac)$

(e) $3 \text{H}_2\text{S}(g) + 2 \text{Fe}(\text{OH})_3(s) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3(s) + 6 \text{H}_2\text{O}(g)$

3.15 (a) La fórmula se determina balanceando las cargas positiva y negativa del producto iónico. Todos los compuestos iónicos son sólidos. $2 \text{Na}(s) + \text{Br}_2(l) \longrightarrow 2 \text{NaBr}(s)$

(b) El segundo reactivo es $\text{O}_2(g)$. Los productos son $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$. $2 \text{C}_6\text{H}_6(l) + 15 \text{O}_2(g) \longrightarrow 12 \text{CO}_2(g) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$

3.17 (a) $\text{Mg}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{MgCl}_2(s)$

(b) $\text{BaCO}_3(s) \xrightarrow{\Delta} \text{BaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

(c) $\text{C}_8\text{H}_8(l) + 10 \text{O}_2(g) \longrightarrow 8 \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$

(d) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(l) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$

3.19 (a) $2 \text{Al}(s) + 3 \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3(s)$ combinación

(b) $\text{C}_2\text{H}_4(g) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$ combustión

(c) $6 \text{Li}(s) + \text{N}_2(g) \longrightarrow 2 \text{Li}_3\text{N}(s)$ combinación

(d) $\text{PbCO}_3(s) \longrightarrow \text{PbO}(s) + \text{CO}_2(g)$ descomposición

(e) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2(l) + 8 \text{O}_2(g) \longrightarrow 7 \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$ combustión

3.21 (a) 63.0 uma (b) 158.0 uma (c) 310.3 uma (d) 60.1 uma

(e) 235.7 uma (f) 392.3 uma (g) 137.5 uma 3.23 (a) 16.8%

(b) 16.1% (c) 21.1% (d) 28.8% (e) 27.2% (f) 26.5% 3.25 (a) 79.2%

(b) 63.2% (c) 64.6% 3.27 (a) 6.022×10^{23} (b) El peso formular

de una sustancia en uma tiene el mismo valor numérico que la masa molar expresada en gramos. 3.29 23 g de Na contienen 1 mol de átomos; 0.5 mol de H_2O contiene 1.5 moles de átomos; 6.0×10^{23} moléculas contienen 2 moles de átomos.

3.31 4.37×10^{25} kg (suponiendo que 160 lb tiene 3 cifras significativas). Un mol de gente pesa 7.31 veces lo que pesa la Tierra. 3.33 (a) 35.9 g $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (b) 0.7577 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

(c) 6.0×10^{17} moléculas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (d) 2.47×10^{23} átomos de C 3.35 (a) 0.373 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (b) 5.737×10^{-3} mol Cl^-

(c) 0.248 g $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (d) 387 g colesterol/mol

3.37 (a) masa molar = 162.3 g (b) 3.08×10^{-5} mol de alicina

(c) 1.86×10^{19} moléculas de alicina (d) 3.71×10^{19} átomos de S

3.39 (a) 2.500×10^{21} átomos de H (b) 2.083×10^{20} moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (c) 3.460×10^{-4} mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (d) 0.06227 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

3.41 3.2×10^{-8} mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}/\text{L}$;

1.9×10^{16} moléculas/L 3.43 (a) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (b) Fe_2O_3 (c) CH_2O

3.45 (a) CSCl_2 (b) C_3OF_6 (c) Na_3AlF_6 3.47 (a) C_6H_{12} (b) NH_2Cl

3.49 (a) Fórmula empírica, CH ; fórmula molecular, C_8H_8

(b) fórmula empírica, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$; fórmula molecular,

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (c) fórmula empírica y fórmula molecular,

$\text{NaC}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$ 3.51 (a) C_7H_8 (b) La fórmula empírica y

molecular es $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. 3.53 $x = 10$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

3.55 Si la ecuación no está balanceada, las relaciones

molares derivadas de los coeficientes serán incorrectas

y originarán cantidades calculadas erróneas de productos.

3.57 (a) 2.40 mol HF (b) 5.25 g NaF (c) 0.610 g Na_2SiO_3

3.59 (a) $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3 \text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{AlCl}_3(ac) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$

(b) 0.701 g HCl (c) 0.855 g AlCl_3 ; 0.347 g H_2O

(d) Masa de reactivos = 0.500 g + 0.701 g = 1.201 g;

masa de productos = 0.855 g + 0.347 g = 1.202 g. La masa

se conserva, en el rango de la precisión de los datos.

3.61 (a) $\text{Al}_2\text{S}_3(s) + 6 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3 \text{H}_2\text{S}(g)$

(b) 14.7 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 3.63 (a) 2.25 mol N_2 (b) 15.5 g NaN_3

(c) 548 g NaN_3 3.65 (a) 5.50×10^{-3} mol Al (b) 1.47 g AlBr_3

3.67 (a) El reactivo limitante determina el número máximo

de moles de producto resultante de una reacción química;

cualquier otro reactivo es un reactivo en exceso. (b) El reactivo

limitante regula la cantidad de productos ya que se utiliza

por completo durante la reacción; no se puede formar más

producto cuando uno de los reactivos ya no está disponible.

(c) Cuando se combinan relaciones, éstas se tratan de relaciones

de moléculas y moles. Debido a que moléculas distintas

tienen masas distintas, comparar las masas iniciales de reactivos

no proporcionará una comparación de números de

moléculas o moles. 3.69 (a) 2255 bicicletas (b) 50 marcos

sobrantes, 305 ruedas sobrantes (c) los manubrios

3.71 El NaOH es el reactivo limitante; pueden producirse

0.925 mol de Na_2CO_3 ; sobran 0.075 mol de CO_2 . 3.73 (a) El

NaHCO_3 es el reactivo limitante. (b) 0.524 g CO_2 (c) sobra

0.238 g de ácido cítrico 3.75 0.00 g de AgNO_3 (reactivo limi-

itante), 1.94 g de Na_2CO_3 , 4.06 g de Ag_2CO_3 , 2.50 g de NaNO_3

3.77 (a) El rendimiento teórico es 60.3 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. (b) 70.1%

de rendimiento 3.79 28 g de S_8 rendimiento real

3.81 (a) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(l) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$

(b) $\text{Ca}(\text{OH})_2(s) \longrightarrow \text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$

(c) $\text{Ni}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{NiCl}_2(s)$ 3.83 (a) 1.25×10^{22} átomos

de C (b) 2.77×10^{-3} mol de $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$; 1.67×10^{21} moléculas

de $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ 3.85 (a) 8×10^{-20} g de Si (b) 2×10^3 átomos de Si

(con 2 cifras significativas, 1700 átomos de Si) (c) 1×10^3

átomos de Ge (con dos cifras significativas, 1500 átomos de Ge)

3.87 (a) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (b) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. La fórmula empírica también

es la fórmula molecular. 3.89 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 3.91 (a) Peso atómico de

X = 138.9 g/mol. (b) lantano, La 3.93 (a) 1.19×10^{-5} mol NaI

(b) 8.1 $\times 10^{-3}$ g NaI 3.95 1.1 kg H_2O 3.97 Al inicio están

presentes 7.5 mol de H_2 y 4.5 mol de N_2

3.99 (a) $2 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 (b) El O_2 es el reactivo limitante. (c) 6.7 g de C_2H_2 , 0 g de O_2 (reactivo limitante), 11.0 g de CO_2 , 2.25 g de H_2O
3.101 6.46×10^{24} átomos de O **3.103** (a) 88 kg de CO_2
 (b) 4×10^2 (400) kg CO_2 **3.105** (a) $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g})$;
 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \longrightarrow \text{CaSO}_3(\text{s})$ (b) 7.9×10^7 g de CaO
 (c) 1.7×10^8 g de CaSO_3 **3.107** (a) 14 g de HCN (b) 26 g de NaCN (c) El fuego produce 8.7×10^2 g de HCN, mucho más que una dosis letal.

Capítulo 4

4.1 El diagrama (c) representa al Li_2SO_4 **4.3** (a) AX es un no electrolito. (b) AY es un electrolito débil. (c) AZ es un electrolito fuerte. **4.5** El sólido A es NaOH, el B es AgBr y el C es glucosa.
4.7 El (b) NO_3^- y el (c) NH_4^+ siempre serán iones espectadores.
4.9 En una reacción redox, los electrones son transferidos desde la sustancia oxidada hacia la sustancia reducida. En una reacción ácido-base, los protones son transferidos desde un ácido hasta una base. **4.11** No. Las disoluciones electrolíticas conducen la electricidad, debido a que los iones disueltos transportan la carga a través de la disolución desde un electrodo hasta el otro.

4.13 Aunque las moléculas de H_2O son eléctricamente neutras, existe una distribución desigual de electrones en la molécula. Los extremos parcialmente positivos de las moléculas de H_2O son atraídas hacia los aniones del sólido, mientras los extremos parcialmente negativos son atraídos hacia los cationes. Por lo tanto, tanto los cationes como los aniones de un sólido iónico están rodeados y separados (disueltos) por el H_2O .

4.15 (a) $\text{ZnCl}_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Cl}^-(\text{ac})$
 (b) $\text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{NO}_3^-(\text{ac})$
 (c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$
 (d) $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac})$

4.17 Moléculas de HCOOH , iones H^+ y iones HCOO^- ;
 $\text{HCOOH}(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{HCOO}^-(\text{ac})$ **4.19** (a) Soluble
 (b) insoluble (c) soluble (d) insoluble (e) insoluble

4.21 (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ac}) + 2 \text{AgNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{NaNO}_3(\text{ac})$ (b) No precipita (c) $\text{FeSO}_4(\text{ac}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$ **4.23** (a) Na^+ , SO_4^{2-} (b) Na^+ , NO_3^- (c) NH_4^+ , Cl^- **4.25** La disolución contiene Pb^{2+} .

4.27

Compuesto	Resultado con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Resultado con NaCl
$\text{AgNO}_3(\text{ac})$	No precipita	AgCl precipita
$\text{CaCl}_2(\text{ac})$	No precipita	No precipita
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac})$	BaSO_4 precipita	No precipita

Esta secuencia de pruebas sin duda identificaría el contenido de la botella. **4.29** El LiOH es una base fuerte, el HI es un ácido fuerte y el CH_3OH es un compuesto molecular no electrolítico. El ácido fuerte HI tendrá la mayor concentración de protones solvatados. **4.31** (a) Un ácido monoprótico tiene un H ionizable (ácido), mientras que un ácido diprótico tiene dos. (b) Un ácido fuerte se ioniza por completo en disolución acuosa, mientras que en el caso de un ácido débil sólo se ioniza una fracción de moléculas. (c) Un ácido es un donador de H^+ y una base es un aceptor de H^+ . **4.33** Como ácidos fuertes, el HCl, HBr y HI se ionizan por completo en disolución acuosa. Éstos existen exclusivamente como $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$, $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{Br}^-(\text{ac})$, $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{I}^-(\text{ac})$, respectivamente. Como ácido débil, el HF sólo se ioniza parcialmente. En disolución existe como una mezcla de moléculas neutras de $\text{HF}(\text{ac})$, $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{F}^-(\text{ac})$. **4.35** (a) Ácido, mezcla de iones y moléculas (electrolito débil) (b) ninguno de los anteriores, completamente como moléculas (no electrolito) (c) sal, completamente como iones (electrolito

fuerte) (d) base, completamente como iones (electrolito fuerte)
4.37 (a) H_2SO_3 , electrolito débil (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, no electrolito
 (c) NH_3 , electrolito débil (d) KClO_3 , electrolito fuerte
 (e) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, electrolito fuerte

4.39 (a) $2 \text{HBr}(\text{ac}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{CaBr}_2(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
 $\text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (b) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{HClO}_4(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ (c) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Al}^{3+}(\text{ac})$ **4.41** (a) $\text{CdS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow \text{CdSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$; $\text{Cd}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{Cd}^{2+}(\text{ac})$ (b) $\text{MgCO}_3(\text{s}) + 2 \text{HClO}_4(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$; $\text{MgCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Mg}^{2+}(\text{ac})$ **4.43** (a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$; $2 \text{H}^+(\text{ac}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (b) $\text{FeS}(\text{s}) + 2 \text{HBr}(\text{ac}) \longrightarrow \text{FeBr}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$; $\text{FeS}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ **4.45** (a) En términos de transferencia de electrones, la oxidación es la pérdida de electrones por parte de una sustancia, y la reducción es la ganancia de electrones. (b) Con respecto a los números de oxidación, cuando una sustancia se oxida, su número de oxidación aumenta. Cuando una sustancia se reduce, su número de oxidación disminuye.

4.47 Los metales de la región A son más fáciles de oxidar. Los no metales de la región D son menos fáciles de oxidar. **4.49** (a) +4 (b) +4 (c) +7 (d) +1 (e) 0 (f) -1 **4.51** (a) $\text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$, el N se reduce; $3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$, el H se oxida (b) $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}$, el Fe se reduce; $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+}$, el Al se oxida (c) $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$, el Cl se reduce; $2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$, el I se oxida (d) $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$, el S se oxida; $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$; el O se reduce

4.53 (a) $\text{Mn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \longrightarrow \text{MnSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$;
 $\text{Mn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$ (b) $2 \text{Cr}(\text{s}) + 6 \text{HBr}(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{CrBr}_3(\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$; $2 \text{Cr}(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$ (c) $\text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{ac}) \longrightarrow \text{SnCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$; $\text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$ (d) $2 \text{Al}(\text{s}) + 6 \text{HCOOH}(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{HCOO})_3(\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$; $2 \text{Al}(\text{s}) + 6 \text{HCOOH}(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 6 \text{HCOO}^-(\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
4.55 (a) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s})$ (b) NR (c) $\text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{HBr}(\text{ac}) \longrightarrow \text{SnBr}_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$ (d) NR (e) $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{CoSO}_4(\text{ac}) \longrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 3 \text{Co}(\text{s})$
4.57 (a) i. $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$;
 ii. $\text{Cd}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{ac})$ (b) El Cd se encuentra entre el Zn y el Ni en la serie de actividad. (c) Colocar una cinta de hierro en $\text{CdCl}_2(\text{ac})$. Si se deposita Cd(s), el Cd es menos activo que el Fe; si no hay reacción, el Cd es más activo que el Fe. Haga la misma prueba con Co si el Cd es menos activo que el Fe o con Cr si el Cd es más activo que el Fe.

4.59 (a) Intensiva; la razón de la cantidad de soluto con la cantidad total de disolución es la misma, sin importar cuánta disolución esté presente. (b) El término 0.50 mol de HCl define una cantidad (~18 g) de la sustancia pura HCl. El término HCl 0.50 M es una razón; ésta indica que hay 0.50 mol de HCl de soluto en 1.0 litro de disolución.

4.61 (a) NH_4Cl 0.0500 M (b) 0.125 mol de HNO_3 (c) 183 mL de 1.50 M KOH **4.63** 16 g de $\text{Na}^+(\text{ac})$ **4.65** BAC de $0.08 = 0.02 \text{ M}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (alcohol) **4.67** (a) 5.21 g de KBr (b) 0.06537 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (c) 10.2 mL de 1.50 M de Na_3PO_4 **4.69** (a) El K_2CrO_4 0.15 M tiene la concentración más elevada de K^+ . (b) 30.0 mL de K_2CrO_4 0.15 M tiene más iones K^+ . **4.71** (a) Na^+ 0.25 M, NO_3^- 0.25 M (b) Mg^{2+} $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$, SO_4^{2-} $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ (c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 0.0150 M (d) Na^+ 0.111 M, Cl^- 0.111 M, NH_4^+ 0.0292 M, CO_3^{2-} 0.0146 M

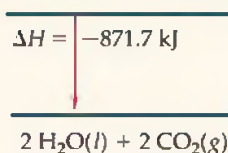
4.73 (a) 16.9 mL de NH_3 14.8 M (b) NH_3 0.296 M
4.75 (a) Agregar 21.4 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ a un matraz volumétrico de 250 mL, disolverlos en un pequeño volumen de agua y agregar agua hasta la marca del cuello del matraz. Agitar bien para asegurar un mezclado total. (b) Enjuagar bien, limpiar y llenar una bureta de 50 mL con la $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 1.50 M. Verter 23.3 mL de esta disolución en un recipiente volumétrico de 350 mL, agregar agua hasta la marca y mezclar muy bien.
4.77 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1.398 M **4.79** 0.227 g de KCl **4.81** (a) 38.0 mL de HClO_4 0.115 M (b) 769 mL de HCl 0.128 M (c) AgNO_3 0.408 M (d) 0.275 g de KOH **4.83** 27 g de NaHCO_3 **4.85** Disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.22×10^{-2} M; la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es 0.0904 g en 100 mL de disolución. **4.87** (a) $\text{NiSO}_4(\text{ac}) + 2 \text{KOH}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ (b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (c) el KOH es el reactivo limitante. (d) 0.927 g de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (e) $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$ 0.0667 M, $\text{K}^+(\text{ac})$ 0.0667 M, $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ 0.100 M **4.89** 91.40% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ **4.93** El primer precipitado es $\text{AgCl}(\text{s})$, el segundo es $\text{SrSO}_4(\text{s})$. Debido a que no se forma precipitado alguno con la adición de $\text{OH}^-(\text{ac})$ a la disolución restante, los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} deben estar ausentes en la disolución original. **4.94** (a, b) Exp. 1: No hay reacción (NR); Exp. 2: $2 \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ precipitado rojo; Exp. 3: NR; Exp. 4: $2 \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ precipitado blanco; Exp. 5: $\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ac}) \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ precipitado blanco; Exp. 6: $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ precipitado blanco. (c) Las sales cromato parecen ser más solubles que las sales oxalato. **4.100** KBr 1.42 M **4.104** H_2O_2 0.496 M **4.106** (a) La masa molar del ácido es 136 g/mol (b) La fórmula molecular es $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. **4.109** (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (b) el HNO_3 es el reactivo limitante. (c) Están presentes 0.0923 mol de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0 mol de HNO_3 y 0.00250 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. **4.113** 1.766% de Cl^- en masa **4.115** 2.8×10^{-5} g de Na_3AsO_4 en 1.00 L de H_2O

Capítulo 5

5.1 Conforme cae el libro, la energía potencial disminuye y la energía cinética aumenta. En el momento anterior al impacto, toda la energía potencial se ha convertido en energía cinética, por lo que la energía cinética total del libro es de 85 J, suponiendo que no hay transferencia de energía en forma de calor. **5.4** (a) No. La distancia recorrida hacia la cima de una montaña depende de la trayectoria que siguió el escalador. La distancia es una función de la trayectoria, no una función de estado. (b) Sí. El cambio de elevación depende únicamente de la ubicación del campamento base y de la altura de la montaña, no de la trayectoria hacia la cima. El cambio en la elevación es una función de estado, no una función de la trayectoria. **5.6** (a) Las temperaturas del sistema y el entorno se igualarán, por lo que la temperatura del sistema más caliente disminuirá y la temperatura del entorno más frío aumentará. El signo de q es $(-)$; el proceso es exotérmico. (b) Si no cambia el volumen ni la presión del sistema, $w = 0$ y $\Delta E = q = \Delta H$. El cambio en la energía interna es igual al cambio en la entalpía. **5.9** (a) $\Delta H_A = \Delta H_B + \Delta H_C$. El diagrama y la ecuación muestran que el cambio de entalpía neta de un proceso es independiente de la trayectoria, es decir, ΔH es una función de estado. (b) $\Delta H_Z = \Delta H_X + \Delta H_Y$. (c) La ley de Hess establece que el cambio de entalpía de una reacción neta Z es la suma de los cambios de entalpía de las etapas X y Y, sin importar si la reacción en realidad ocurre mediante esta trayectoria. Los diagramas son una manifestación visual de la ley de Hess. **5.11** Un objeto puede tener energía en virtud de su movimiento o posición. La energía cinética depende de la masa del objeto y su velocidad. La energía potencial depende de la posición del objeto con respecto al cuerpo con el que interactúa. **5.13** (a) 84 J (b) 20 cal (c) Cuando la pelota golpea

la arena, su velocidad (y por lo tanto su energía cinética) desciende a cero. Casi toda la energía cinética es transferida a la arena, la cual se deforma cuando la pelota aterriza. Algo de energía es liberada en forma de calor debido a la fricción entre la pelota y la arena. **5.15** 1 Btu = 1054 J **5.17** (a) El sistema es la parte bien definida del universo cuyos cambios de energía están en estudio. (b) Un sistema cerrado puede intercambiar calor pero no masa con su entorno. **5.19** (a) Trabajo es una fuerza aplicada a cierta distancia. (b) La cantidad de trabajo realizado es la magnitud de la fuerza multiplicada por la distancia a la que se aplicó. $w = F \times d$. **5.21** (a) Gravedad; se realiza trabajo debido a que la fuerza de gravedad es opuesta al levantamiento del lápiz. (b) Fuerza mecánica; se realiza trabajo debido a que la fuerza del resorte se opone a la compresión a cierta longitud. **5.23** (a) En cualquier cambio químico o físico, la energía no se crea ni se destruye; la energía se conserva. (b) La energía interna (E) de un sistema es la suma de todas las energías cinética y potencial de los componentes del sistema. (c) La energía interna de un sistema cerrado aumenta cuando se realiza trabajo sobre el sistema y cuando se transfiere calor al sistema. **5.25** (a) $\Delta E = 76$ kJ, endotérmico (b) $\Delta E = 0.84$ kJ, endotérmico (c) $\Delta E = -80.0$ kJ, exotérmico **5.27** (a) Debido a que el sistema no realiza trabajo en el caso (2), el gas absorberá casi toda la energía en forma de calor; el gas del caso (2) tendrá la temperatura más elevada. (b) En el caso (2) $w = 0$ y $q = 100$ J. En el caso (1) la energía se utilizará para realizar trabajo sobre el entorno ($-w$), pero una parte será absorbida como calor ($+q$). (c) ΔE es mayor en el caso (2) debido a que los 100 J aumentan la energía interna del sistema, en lugar de que una parte de la energía realice trabajo sobre el entorno. **5.29** (a) Una función de estado es una propiedad que depende únicamente del estado físico (presión, temperatura, etc.) del sistema, no de la trayectoria seguida para llegar al estado actual. (b) La energía interna es una función de estado; el calor no es una función de estado. (c) El trabajo no es una función de estado. La cantidad de trabajo requerido para pasar de un estado a otro depende de la serie de procesos específicos o trayectoria utilizada para lograr el cambio. **5.31** (a) ΔH en general es más fácil de medir que ΔE ya que a presión constante $\Delta H = q$. El flujo de calor asociado con un proceso a presión constante puede medirse con facilidad como un cambio de temperatura, mientras que medir el ΔE requiere un medio para medir tanto q y w . (b) El proceso es exotérmico. **5.33** A presión constante, $\Delta E = \Delta H - P \Delta V$. Los valores de P y ΔV o T y Δn deben ser conocidos para calcular ΔE a partir de ΔH . **5.35** $\Delta E = -97$ kJ; $\Delta H = -79$ kJ **5.37** (a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H = -871.7$ kJ

(b) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$



5.39 El reactivo, 2 Cl(g), tiene la entalpía más alta. **5.41** (a) Exotérmica (b) -59 kJ de calor transferido (c) 6.43 g de MgO producidos (d) 112 kJ de calor absorbido **5.43** (a) -13.1 kJ (b) -1.14 kJ (c) 9.83 J **5.45** (a) $\Delta H = 726.5$ kJ (b) $\Delta H = -1453$ kJ (c) La reacción directa exotérmica tiene condiciones termodinámicas más favorables. (d) La evaporación es endotérmica. Si el producto fuera $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, la reacción sería más endotérmica y tendría un ΔH negativo más pequeño. **5.47** (a) J/mol-°C o J/mol-K (b) J/g-°C o J/g-K (c) Para calcular la capacidad calorífica a partir del calor específico, la masa de la pieza de tubo de cobre en particular debe ser conocida. **5.49** (a) 4.184 J/g-K (b) 75.40 J/mol-°C (c) 774 J/°C (d) 904 kJ **5.51** 3.00×10^4 J **5.53** $\Delta H = -45.7$ kJ/mol de NaOH

5.55 $\Delta E_{\text{rxn}} = -25.5 \text{ kJ/g}$ de $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ o $-2.75 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ de $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 5.57 (a) Capacidad calorífica del calorímetro = $14.4 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ (b) 5.40°C 5.59 La ley de Hess es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado. Debido a que el ΔH es independiente de la trayectoria, podemos describir un proceso mediante cualquier serie de pasos o etapas que se suman para dar el proceso general. El ΔH del proceso es la suma de los valores de ΔH de las etapas.

5.61 $\Delta H = -1300.0 \text{ kJ}$ 5.63 $\Delta H = -2.49 \times 10^3 \text{ kJ}$ 5.65 (a) Las condiciones estándar para los cambios de entalpía son $P = 1 \text{ atm}$ y cierta temperatura común, por lo general 298 K . (b) La entalpía de formación es el cambio de entalpía que ocurre cuando se forma un compuesto a partir de sus elementos. (c) La entalpía estándar de formación ΔH_f° es el cambio de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia a partir de los elementos en sus estados estándar.

5.67 (a) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta H_f^\circ = -46.19 \text{ kJ}$ (b) $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g})$, $\Delta H_f^\circ = -296.9 \text{ kJ}$ (c) $\text{Rb}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{RbClO}_3(\text{s})$, $\Delta H_f^\circ = -392.4 \text{ kJ}$ (d) $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$, $\Delta H_f^\circ = -365.6 \text{ kJ}$ 5.69 $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -847.6 \text{ kJ}$

5.71 (a) $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -196.6 \text{ kJ}$ (b) $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = 37.1 \text{ kJ}$ (c) $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -976.94 \text{ kJ}$ (d) $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -68.3 \text{ kJ}$ 5.73 $\Delta H_f^\circ = -248 \text{ kJ}$ 5.75 (a) $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H = -5064.9 \text{ kJ}$ (b) $8 \text{C}(\text{s}, \text{g}) + 9 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ (c) $\Delta H_f^\circ = -259.5 \text{ kJ}$

5.77 (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (b) $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -1234.8 \text{ kJ}$ (c) $2.11 \times 10^4 \text{ kJ/L}$ de calor producido (d) 0.071284 g de CO_2/kJ de calor emitido 5.79 (a) El valor energético es la cantidad de calor producido cuando hace combustión 1 g de sustancia (combustible). (b) 5 g de grasas $5.81 \text{ 104 o } 1 \times 10^2 \text{ Cal/porción}$ 5.83 59.7 Cal

5.85 (a) $\Delta H_{\text{comb}} = -1850 \text{ kJ/mol}$ de C_3H_8 , -1926 kJ/mol de C_3H_6 , -2044 kJ/mol de C_3H_4 (b) $\Delta H_{\text{comb}} = -4.616 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ de C_3H_8 , $-4.578 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ de C_3H_6 , $-4.635 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ de C_3H_4 (c) Estas tres sustancias arrojan casi las mismas cantidades de calor por unidad de masa, pero el propano es marginalmente más eficiente que las otras dos sustancias.

5.87 (a) 469.4 m/s (b) $5.124 \times 10^{-21} \text{ J}$ (c) 3.086 kJ/mol 5.90 La reacción espontánea en la bolsa de aire es probable que sea exotérmica, con $-\Delta H$ y por lo tanto $-q$. Cuando la bolsa se infla, el sistema realiza trabajo, por lo que el signo de w también es negativo. 5.93 $\Delta H = 38.95 \text{ kJ}$; $\Delta E = 36.48 \text{ kJ}$

5.96 (a) $8.0 \times 10^{10} \text{ kJ}$ energía liberada (b) $1.9 \times 10^4 \text{ ton}$ de dinamita 5.100 4.90 g de CH_4 5.103 (a) $\Delta H_f^\circ = 35.4 \text{ kJ}$ (b) Debemos medir el calor de combustión del $\text{B}_5\text{H}_9(\text{l})$.

5.105 (a) $\Delta H^\circ = -631.3 \text{ kJ}$ (b) 3 moles de acetileno gaseoso tienen una mayor entalpía. (c) Los valores energéticos son 50 kJ/g para el $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ y 42 kJ/g para el $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$. 5.109 Si se utiliza todo el trabajo para aumentar la energía potencial del hombre, al subir la escalera utiliza 58 Cal y no compensará la orden extra de papas fritas de 245 Cal (se necesitarán más de 58 Cal para subir las escaleras, ya que parte de la energía se utiliza para mover las piernas y otra parte se perderá en forma de calor).

5.112 (a) $1.479 \times 10^{-18} \text{ J/molécula}$ (b) $1 \times 10^{-15} \text{ J/fotón}$. Los rayos X tienen aproximadamente 1000 veces más energía que la que se produce por la combustión de 1 molécula de $\text{CH}_4(\text{g})$. 5.115 (a) El ΔH° para la neutralización de los ácidos es HNO_3 , -55.8 kJ ; HCl , -56.1 kJ ; NH_4^+ , -4.1 kJ . (b) $\text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es la ecuación iónica neta para las dos primeras reacciones. $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (c) Los valores de ΔH° para las dos primeras reacciones son casi idénticos, -55.9 kJ y -56.2 kJ . Como los iones espectadores no cambian durante una reacción y estas dos reacciones tienen la misma ecuación iónica neta, no es sorprendente que tengan el mismo

ΔH° . (d) Es más probable que los ácidos fuertes donen H^+ que los ácidos débiles. La neutralización de los dos ácidos fuertes es energéticamente favorable, mientras que la tercera reacción apenas lo es. El NH_4^+ es quizá un ácido débil.

5.117 (a) $\Delta H^\circ = -65.7 \text{ kJ}$ (b) El ΔH° de la ecuación molecular completa será el mismo que el ΔH° de la ecuación iónica neta. Debido a que el cambio general de entalpía es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos, las contribuciones de los iones espectadores se cancelan. (c) El ΔH_f° del $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ es -100.4 kJ/mol .

Capítulo 6

6.2 (a) 0.1 m o 10 cm (b) No. La radiación visible tiene longitudes de onda mucho más cortas que 0.1 m . (c) La energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales. Los fotones con la radiación más larga de 0.1 m tienen menos energía que los fotones visibles. (d) La radiación con $\lambda = 0.1 \text{ m}$ se encuentra en la porción de energía más baja de la región de microondas. Es probable que el aparato sea un horno de microondas.

6.5 (a) $n = 1$, $n = 4$ (b) $n = 1$, $n = 2$ (c) En orden de longitud de onda creciente y energía decreciente: (iii) < (iv) < (ii) < (i) 6.8 (a) En el cuadro de la izquierda, los dos electrones no pueden tener el mismo espín. (b) Es necesario voltear una de las flechas del cuadro de la izquierda, de tal forma que una apunte hacia arriba y la otra hacia abajo. (c) Al grupo 6A 6.9 (a) Metros (b) $1/\text{segundo}$ (c) metros/segundo 6.11 (a) Verdadero (b) Falso. La frecuencia de la radiación disminuye conforme aumenta la longitud de onda. (c) Falso. La luz ultravioleta tiene longitudes de onda más cortas que las de la luz visible. (d) Falso. Los rayos X viajan a la misma velocidad que los hornos de microondas. (e) Falso. La radiación electromagnética y las ondas de sonido viajan a velocidades diferentes.

6.13 La longitud de onda de los rayos X < ultravioleta < luz verde < luz roja < infrarrojo < ondas de radio 6.15 (a) $3.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (b) $5.45 \times 10^{-7} \text{ m} = 545 \text{ nm}$ (c) La radiación en (b) es visible, la radiación en (a) no lo es. (d) $1.50 \times 10^4 \text{ m}$ 6.17 $5.64 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$; verde.

6.19 La cuantización significa que los cambios de energía sólo pueden ocurrir de acuerdo con ciertos incrementos permitidos. Si el cuanto del crecimiento humano es de un pie, este crecimiento ocurre instantáneamente con incrementos de un pie. Los niños experimentan estímulos de crecimiento de un pie; su altura puede cambiar sólo en incrementos de un pie.

6.21 (a) $4.61 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (b) $1.84 \times 10^5 \text{ J}$ (c) $\Delta E = 3.06 \times 10^{-19} \text{ J}$ 6.23 (a) $\lambda = 3.3 \mu\text{m}$, $\lambda = 6.0 \times 10^{-20} \text{ J}$; $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, $E = 1.29 \times 10^{-15} \text{ J}$ (b) El fotón de $3.3 \mu\text{m}$ está en la región infrarroja y el fotón de 0.154 nm está en la región de rayos X; el fotón de rayos X tiene mayor energía.

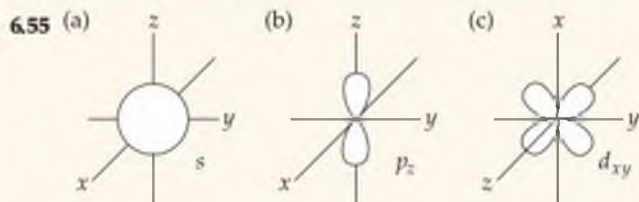
6.25 (a) $6.11 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}$ (b) 368 kJ/mol (c) 1.64×10^{15} fotones (d) 368 kJ/mol 6.27 (a) La radiación $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ se encuentra en la parte infrarroja del espectro. (b) 8.1×10^{16} fotones/s 6.29 (a) $E_{\text{min}} = 7.22 \times 10^{-19} \text{ J}$ (b) $\lambda = 275 \text{ nm}$ (c) $E_{120} = 1.66 \times 10^{-18} \text{ J}$. La energía en exceso del fotón de 120 nm se convierte en la energía cinética del electrón emitido. $E_k = 9.3 \times 10^{-19} \text{ J/electrón}$.

6.31 Cuando se aplica a los átomos, el concepto de energías cuantizadas significa que sólo ciertos valores de ΔE están permitidos. Éstos se representan mediante las líneas del espectro de emisión de los átomos excitados.

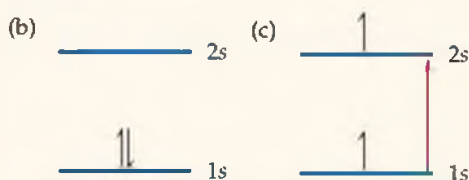
6.33 (a) Se emite (b) se absorbe (c) se emite 6.35 (a) $E_2 = -5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$; $E_6 = -0.606 \times 10^{-19} \text{ J}$; $\Delta E = 4.84 \times 10^{-19} \text{ J}$; $\lambda = 410 \text{ nm}$; visible, violeta. (b) $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$; $E_\infty = 0 \text{ J}$; $\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J/electrón} = 1.31 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ (c) La energía de ionización del hidrógeno, calculada a partir del modelo de Bohr, coincide con el resultado experimental en tres cifras significativas.

6.37 (a) Sólo líneas con $n_f = 2$ representan valores de ΔE y longitudes de onda que se encuentran en la parte visible del espectro. Las líneas con $n_f = 1$ tienen longitudes de onda

más cortas y las líneas con $n_f > 2$ tienen longitudes de onda más largas que la radiación visible. (b) $n_i = 3$, $n_f = 2$; $\lambda = 6.56 \times 10^{-7} \text{ m}$; ésta es la línea roja a 656 nm. $n_i = 4$, $n_f = 2$; $\lambda = 4.86 \times 10^{-7} \text{ m}$; ésta es la línea azul a 486 nm. $n_i = 5$, $n_f = 2$; $\lambda = 4.34 \times 10^{-7} \text{ m}$; ésta es la línea violeta a 434 nm. 6.39 (a) Región ultravioleta (b) $n_i = 6$, $n_f = 1$ 6.41 (a) $\lambda = 5.6 \times 10^{-37} \text{ m}$ (b) $\lambda = 2.65 \times 10^{-34} \text{ m}$ (c) $\lambda = 2.3 \times 10^{-13} \text{ m}$ (d) $\lambda = 1.51 \times 10^{-11} \text{ m}$ 6.43 $4.14 \times 10^3 \text{ m/s}$ 6.45 (a) $\Delta x \geq 4 \times 10^{-27} \text{ m}$ (b) $\Delta x \geq 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 6.47 (a) El principio de incertidumbre establece que hay un límite en cuanto a cómo podemos conocer simultáneamente la ubicación y el momento exactos (una cantidad relacionada con la energía) de un electrón. El modelo de Bohr establece que los electrones se mueven alrededor del núcleo en orbitas circulares de radio y energía conocidos. Esto viola el principio de incertidumbre. (b) De Broglie estableció que los electrones presentan propiedades tanto de partículas como de ondas, que cada partícula tiene una onda asociada con ella. Una función de onda es la descripción matemática del carácter ondulatorio de un electrón. (c) Aunque no podemos predecir la posición exacta de un electrón en un estado de energía permitido, podemos determinar la probabilidad de encontrar a un electrón en una posición específica. Este conocimiento estadístico de la posición del electrón es la *densidad de probabilidad* y es una función de Ψ^2 , el cuadrado de la función de onda Ψ . 6.49 (a) $n = 4$, $l = 3, 2, 1, 0$ (b) $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ (c) $m_l = 2$, $l \geq 2$ o $l = 2, 3$ o 4 6.51 (a) $3p$: $n = 3$, $l = 1$ (b) $2s$: $n = 2$, $l = 0$ (c) $4f$: $n = 4$, $l = 3$ (d) $5d$: $n = 5$, $l = 2$ 6.53 (a) imposible, $1p$ (b) posible (c) posible (d) imposible, $2d$



6.57 (a) Los orbitales $1s$ y $2s$ del átomo de hidrógeno tienen la misma forma general esférica, pero el orbital $2s$ tiene una extensión radial mayor y un nodo más que el orbital $1s$. (b) Un solo orbital $2p$ es direccional en el sentido de que su densidad electrónica se concentra a lo largo de uno de los tres ejes cartesianos del átomo. El orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene la densidad electrónica a lo largo de los ejes x y y , mientras que el orbital p_x tiene la densidad únicamente a lo largo del eje x . (c) La distancia promedio de un electrón del núcleo en un orbital $3s$ es mayor que para un electrón en un orbital $2s$. (d) $1s < 2p < 3d < 4f < 6s$ 6.59 (a) En el caso del átomo de hidrógeno, los orbitales con el mismo número cuántico principal, n , tienen la misma energía. (b) En un átomo polieletrónico, para un valor dado de n , la energía orbital aumenta cuando aumenta el valor de l : $s < p < d < f$. 6.61 (a) Hay dos evidencias principales para el "espín" electrónico. El experimento Stern-Gerlach muestra que los átomos con un solo electrón desapareado interactúan de forma distinta con un campo magnético no homogéneo. El análisis de los detalles del espectro de líneas de emisión de átomos polieletrónicos revela que cada línea es en realidad un par de líneas muy cercanas. Ambas observaciones pueden explicarse si los electrones tienen la propiedad del espín.



6.63 (a) 6 (b) 10 (c) 2 (d) 14 6.65 (a) Los "electrones de valencia" son aquellos involucrados en el enlace químico. Forman una parte o todos los electrones de la capa externa presentados después del centro. (b) Los "electrones centrales" son electrones de la capa interna que tienen la configuración electrónica del gas noble más cercano. (c) Cada cuadro representa un orbital. (d) El espín electrónico es representado por la dirección de las medias flechas. 6.67 (a) Cs, $[\text{Xe}]6s^1$ (b) Ni, $[\text{Ar}]4s^23d^8$ (c) Se, $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$ (d) Cd, $[\text{Kr}]5s^24d^{10}$ (e) U, $[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$ (f) Pb, $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$ 6.69 (a) F, $[\text{He}]2s^22p^5$ o $[\text{Ne}]$ (b) I, $[\text{Kr}]5s^25p^5$ o $[\text{Xe}]$ (c) O^{2-} , $[\text{He}]2s^22p^6$ o $[\text{Ne}]$ (d) K^+ , $[\text{Ne}]3s^23p^6$ o $[\text{Ar}]$ (e) Mg^{2+} , $[\text{He}]2s^22p^6$ o $[\text{Ne}]$ (f) Al^{3+} , $[\text{He}]2s^22p^6$ o $[\text{Ne}]$ 6.71 (a) He (b) O (c) Cr (d) Te (e) H 6.73 (a) El quinto electrón llenaría la subcapa $2p$ antes que la $3s$. (b) O el centro es $[\text{He}]$ o la configuración electrónica externa debería ser $3s^23p^3$. (c) La subcapa $3p$ se llenaría antes que la $3d$. 6.75 (a) $\lambda_A = 3.6 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\lambda_B = 8.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ (b) $\nu_A = 8.4 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\nu_B = 3.7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (c) A, ultravioleta; B, ultravioleta 6.77 66.7 min 6.80 430–490 nm 6.84 (a) La serie de Paschen se encuentra en la región infrarroja. (b) $n_i = 4$, $\lambda = 1.87 \times 10^{-6} \text{ m}$; $n_i = 5$, $\lambda = 1.28 \times 10^{-6} \text{ m}$; $n_i = 6$, $\lambda = 1.09 \times 10^{-6} \text{ m}$ 6.87 $\nu = 1.02 \times 10^7 \text{ m/s}$ 6.90 (a) l (b) n y l (c) m_s (d) m_l 6.96 Si m_s tuviera tres valores permitidos en lugar de dos, cada orbital alojaría tres electrones en lugar de dos. Suponiendo que no hay cambio en los valores de n , l y m_l , el número de elementos en cada una de las primeras cuatro filas sería: 1a. fila, 3 elementos; 2a. fila, 12 elementos; 3a. fila, 12 elementos; 4a. fila, 27 elementos 6.99 (a) 1.7×10^{28} fotones (b) 34 s 6.103 (a) La teoría de Bohr se basó en el modelo nuclear del átomo de Rutherford: una carga positiva densa en el centro y una carga negativa difusa a su alrededor. La teoría de Bohr entonces especificó la naturaleza de la carga negativa difusa. La teoría existente antes del modelo nuclear era el modelo del pudín con pasas de Thomson: electrones discretos distribuidos en una nube difusa de carga positiva. La teoría de Bohr no podía haberse basado en el modelo del átomo de Thomson. (b) La hipótesis de De Broglie es que el electrón exhibe tanto propiedades de partícula como de onda. La conclusión de Thomson de que los electrones tienen masa es una propiedad de partícula, mientras que la naturaleza de los rayos catódicos es una propiedad de onda. La hipótesis de De Broglie en realidad explica estas dos observaciones aparentemente contradictorias sobre las propiedades de los electrones.

Capítulo 7

7.2 La bola de billar es una analogía más apropiada para el radio atómico de no enlace. La bola de billar tiene un límite "duro" definido y puede utilizarse para modelar las interacciones de no enlace en las que no hay penetración de nubes de electrones. Si utilizamos la bola de billar para representar el radio atómico de enlace de un átomo de flúor, sobreestimamos este radio. Cuando los átomos se enlazan, las interacciones de atracción ocasionan que sus nubes electrónicas se penetren unas a otras, lo que ocasiona que los núcleos se acerquen más que durante una colisión de no enlace (bola de billar). 7.5 El cambio de energía para la reacción es la energía de ionización de A más la afinidad electrónica de A. El proceso es endotérmico tanto para el cloro como para el sodio. 7.7 Mendeleyev colocó elementos con propiedades químicas y físicas dentro de una familia o columna de su tabla. En el caso de los elementos no descubiertos, dejó espacios en blanco. Predijo propiedades de los "faltantes" de acuerdo con las propiedades de otros elementos de la familia y en los de cada lado. 7.9 Aunque el Si es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, sus formas abundantes son compuestos. Para que fuera "descubierto", el Si elemental tuvo que ser químicamente removido de uno de sus compuestos. El descubrimiento esperó técnicas químicas más sofisticadas disponibles en el siglo XIX.

7.11 (a) La carga nuclear efectiva, Z_{ef} , es una representación del campo eléctrico promedio que experimenta un solo electrón. Es el ambiente promedio creado por el núcleo y los otros electrones en una molécula, expresado como una carga positiva neta en el núcleo. (b) Al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, la carga nuclear efectiva aumenta.

7.13 (a) Para el Na y el K, $Z_{ef} = 1$. (b) Para el Na y el K, $Z_{ef} = 2.2$. (c) Las reglas de Slater dan valores cercanos a los cálculos detallados: Na, 2.51; K, 3.49. (d) Ambas aproximaciones dan el mismo valor de Z_{ef} para el Na y el K; ninguno explica el aumento gradual en Z_{ef} al descender por un grupo.

7.15 Los electrones $n = 3$ del Kr experimentan una mayor carga nuclear efectiva y por lo tanto tienen mayor probabilidades de estar cerca del núcleo.

7.17 (a) Los radios atómicos se determinan midiendo las distancias entre los átomos en varias situaciones. (b) Los radios de enlace se calculan a partir de la separación internuclear de dos átomos unidos por un enlace químico. Los radios de no enlace se calculan a partir de la separación internuclear entre dos átomos gaseosos que colisionan y se separan pero no se enlazan. (c) Para un elemento dado, el radio de no enlace siempre es más grande que el radio de enlace.

7.19 1.37 Å 7.21 A partir de la suma de los radios atómicos, $As - I = 2.52$ Å. Éste es muy cercano al valor experimental de 2.55 Å.

7.23 (a) Disminuyen (b) aumentan (c) $F < S < P < As$ 7.25 (a) $Be < Mg < Ca$ (b) $Br < Ge < Ga$ (c) $Si < Al < Ti$

7.27 (a) Las repulsiones electrostáticas se reducen al remover un electrón de un átomo neutro, la carga nuclear efectiva aumenta y el catión es más pequeño. (b) La repulsión electrostática adicional producida al agregar un electrón a un átomo neutro disminuye la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia e incrementa el tamaño del anión. (c) Al bajar por una columna, los electrones de valencia se alejan más del núcleo y experimentan un mayor apantallamiento por parte de los electrones centrales. Una extensión radial mayor de los electrones de valencia contrarresta el aumento en Z .

7.29 La esfera roja es un metal; su tamaño disminuye en la reacción, característico del cambio en el radio cuando un átomo metálico forma un catión. La esfera azul es un no metal; su tamaño aumenta en la reacción, característico del cambio en el radio cuando un átomo no metálico forma un anión.

7.31 (a) Una serie isoelectrónica es un grupo de átomos o iones que tiene el mismo número de electrones y la misma configuración electrónica. (b) (i) Al^{3+} : Ne (ii) Ti^{4+} : Ar (iii) Br^- : Kr (iv) Sn^{2+} : Cd 7.33 (a) Na^+ (b) Asuma un centro de He de 2 electrones. F^- : $Z_{ef} = 7$; Na^+ : $Z_{ef} = 9$. (c) F^- : $Z_{ef} = 4.85$; Na^+ : $Z_{ef} = 6.85$. (d) En el caso de iones los isoelectrónicos, las configuraciones electrónicas y por lo tanto los valores de apantallamiento (S) son iguales. Conforme aumenta la carga nuclear (Z), la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) aumenta y el radio iónico disminuye. 7.35 Cl < S < K (b) $K^+ < Cl^- < S^{2-}$ (c) En los átomos neutros, el valor n del electrón externo del K es mayor que el valor n de los electrones de valencia del S y el Cl, por lo que los átomos de K son más grandes. Cuando se elimina el electrón 4s, el K^+ es isoelectrónico con el Cl^- y el S^{2-} , por lo que el ion con el valor más grande de Z , K^+ , es más pequeño. 7.37 (a) El O^{2-} es más grande que el O debido a que el aumento en las repulsiones que acompaña la adición de electrones ocasiona que la nube electrónica se expanda. (b) El S^{2-} es más grande que el O^{2-} debido a que en el caso de partículas con cargas iguales, el tamaño aumenta al descender por una familia. (c) El S^{2-} es más grande que el K^+ debido a que los dos iones son isoelectrónicos y el K^+ tiene la Z y la Z_{ef} más grande. (d) El K^+ es más grande que el Ca^{2+} , debido a que en el caso de las partículas isoelectrónicas el ion con la Z más pequeña tiene el radio más grande. 7.39 $B(g) \rightarrow B^+(g) + e^-$; $B^+(g) \rightarrow B^{2+}(g) + e^-$; $B^{2+}(g) \rightarrow B^{3+}(g) + e^-$ 7.41 (a) Los electrones de cualquier átomo están enlazados al átomo por sus atracciones electrostáticas con el núcleo. Por lo tanto, es

necesario añadir energía para sacar a un electrón de un átomo. La energía de ionización, ΔE para este proceso, es entonces positiva. (b) El F tiene una mayor energía de ionización que el O, ya que el F tiene una Z_{ef} mayor y los electrones externos en ambos elementos se encuentran aproximadamente a la misma distancia del núcleo. (c) La segunda energía de ionización de un elemento es mayor que la primera, debido a que se necesita más energía para superar la Z_{ef} más grande del catión $1+$ que la del átomo neutro.

7.43 (a) Entre más pequeño es el átomo, mayor es su primera energía de ionización. (b) De los elementos no radiactivos, el He tiene la primera energía de ionización más grande y el Cs la más pequeña.

7.45 (a) Ar (b) Be (c) Co (d) S (e) Te 7.47 (a) In^{3+} , $[Kr]4d^{10}$ (b) Sb^{3+} , $[Kr]5s^2 4d^{10}$ (c) Te^{2-} , $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$ o $[Xe]$ (d) Te^{6+} , $[Kr]4d^{10}$ (e) Hg^{2+} , $[Xe]4f^{14} 5d^{10}$ (f) Rh^{3+} , $[Kr]4d^6$ 7.49 (a) Ni^{2+} , $[Ar]3d^8$, 2 electrones desapareados (b) Sn^{2+} , $[Kr]5s^2 4d^{10}$, 0 electrones desapareados

7.51 Los valores positivos, endotérmicos, para la energía de ionización y afinidad electrónica significan que se necesita energía para quitar o añadir electrones. Los electrones de valencia del Ar experimentan la Z_{ef} más grande de cualquiera de los elementos del tercer periodo, lo que da como resultado una energía de ionización grande y positiva. Cuando se agrega un electrón al Ar, entonces los electrones $n = 3$ se vuelven electrones centrales que apantallan a los electrones adicionales de forma tan efectiva que el Ar^- tiene una energía más elevada que un átomo de Ar y un electrón libre. Esto da como resultado una afinidad electrónica grande y positiva.

7.53 Afinidad electrónica del Br: $Br(g) + 1 e^- \rightarrow Br^-(g)$; $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^5 \rightarrow [Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$; afinidad electrónica del Kr: $Kr(g) + 1 e^- \rightarrow Kr^-(g)$; $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6 \rightarrow [Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$. El Br^- adopta la configuración electrónica estable del Kr; el electrón añadido experimenta en esencia la misma Z_{ef} y estabilización que los demás electrones de valencia y la afinidad electrónica es negativa. En el ion Kr^- , el electrón añadido ocupa el orbital de energía más elevada 5s. Un electrón 5s está más alejado del núcleo y está apantallado de forma más efectiva por el centro esférico Kr, y no es estabilizado por el núcleo; la afinidad electrónica es positiva.

7.55 (a) Energía de ionización (I_1) del Ne: $Ne(g) \rightarrow Ne^+(g) + 1 e^-$; $[He]2s^2 2p^6 \rightarrow [He]2s^2 2p^5$; afinidad electrónica (E_1) del F: $F(g) + 1 e^- \rightarrow F^-(g)$; $[He]2s^2 2p^5 \rightarrow [He]2s^2 2p^6$. (b) La I_1 del Ne es positiva; la E_1 del F es negativa. (c) Un proceso es aparentemente el inverso del otro, con una diferencia importante. El Ne tiene una Z y Z_{ef} mayor, por lo que esperamos que la I_1 del Ne sea más grande y de signo opuesto a la E_1 del F.

7.57 Entre más pequeña es la primera energía de ionización de un elemento, mayor es el carácter metálico de dicho elemento.

7.59 Según las energías de ionización, el carácter metálico del Al es similar al del Ca y Sr; es evidente que es más metálico que los metaloides de los grupos 4A y 5A.

7.61 Iónicos: MgO , Li_2O , Y_2O_3 ; moleculares: SO_2 , P_2O_5 , N_2O , XeO_3 . Los compuestos iónicos se forman por la combinación de un metal y un no metal; los compuestos moleculares están formados por dos o más no metales.

7.63 (a) Un óxido ácido disuelto en agua produce una disolución ácida; un óxido básico disuelto en agua produce una disolución básica. (b) Los óxidos de no metales, como el SO_2 , son ácidos; los óxidos de metales, como el CaO , son básicos.

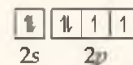
7.65 (a) Heptaóxido de dicloro (b) $2 Cl_2(g) + 7 O_2(g) \rightarrow 2 Cl_2O_7(l)$ (c) Aunque la mayoría de los óxidos no metálicos que hemos visto, como el CO_2 o el SO_2 , son gases, un punto de ebullición de 81 °C no es totalmente inesperado para una molécula grande como el Cl_2O_7 . (d) El Cl_2O_7 es un óxido ácido, por lo que será más reactivo frente a una base, OH^- .

7.67 (a) $BaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(ac)$ (b) $FeO(s) + 2 HClO_4(ac) \rightarrow Fe(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l)$ (c) $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac)$ (d) $CO_2(g) + 2 NaOH(ac) \rightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$ 7.69 (a) Na, $[Ne]3s^1$; Mg, $[Ne]3s^2$ (b) Cuando forman iones ambos adoptan la configuración estable del Ne; el Na pierde un electrón y el Mg dos

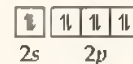
electrones para lograr esta configuración. (c) La carga nuclear efectiva del Mg es mayor, por lo que su energía de ionización es más grande. (d) El Mg es menos reactivo debido a que tiene una energía de ionización más elevada. (e) El radio atómico del Mg es más pequeño debido a que su carga nuclear efectiva es más grande. 7.71 (a) El Ca es más reactivo debido a que tiene una energía de ionización más baja que el Mg. (b) El K es más reactivo debido a que tiene una energía de ionización más baja que el Ca. 7.73 (a) $2\text{K(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{KCl(s)}$ (b) $\text{SrO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2\text{(ac)}$ (c) $4\text{Li(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O(s)}$ (d) $2\text{Na(s)} + \text{S(l)} \rightarrow \text{Na}_2\text{S(s)}$ 7.75 (a) La energía de ionización del H se encuentra entre la del C y la del N. (b) La energía de ionización del Li se encuentra entre la del Na y la del Mg. (c) Estas series son consistentes con la asignación del H como un no metal y del Li como un metal. 7.77 (a) F, [He] $2s^2 2p^5$; Cl, [Ne] $3s^2 3p^5$ (b) El F y el Cl están en el mismo grupo y ambos adoptan una carga iónica de 1-. (c) Los electrones de valencia 2p del F están más cerca del núcleo y más estrechamente unidos que los electrones 3p del Cl, por lo que la energía de ionización del F es mayor. (d) La elevada energía de ionización del F aunada a una afinidad electrónica exotérmica relativamente grande lo hace más reactivo que el Cl frente al H_2O . (e) Aunque el F tiene casi la misma carga nuclear efectiva que el Cl, su pequeño radio atómico da lugar a grandes repulsiones cuando se le agrega un electrón, por lo que la afinidad electrónica general del F es menos exotérmica que la del Cl. (f) Los electrones de valencia 2p del F están más cerca del núcleo, por lo que el radio atómico es más pequeño que el del Cl. 7.79 (a) El término "inerte" se desechó porque ya no describía a todos los elementos del grupo 8A. (b) En la década de 1960 los científicos descubrieron que el Xe reacciona con sustancias que tienen una fuerte tendencia a quitar electrones, como el F_2 . Por lo tanto, el Xe no podía clasificarse como un gas "inerte". (c) El grupo ahora se conoce como el de los gases nobles. 7.81 (a) $2\text{O}_3\text{(g)} \rightarrow 3\text{O}_2\text{(g)}$ (b) $\text{Xe(g)} + \text{F}_2\text{(g)} \rightarrow \text{XeF}_2\text{(g)}$; $\text{Xe(g)} + 2\text{F}_2\text{(g)} \rightarrow \text{XeF}_4\text{(s)}$; $\text{Xe(g)} + 3\text{F}_2\text{(g)} \rightarrow \text{XeF}_6\text{(s)}$ (c) $\text{S(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{S(g)}$ (d) $2\text{F}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 4\text{HF(ac)} + \text{O}_2\text{(g)}$ 7.83 Hasta $Z = 82$, hay tres ejemplos en los que los pesos atómicos están en orden inverso con respecto a los números atómicos, Ar y K; Co y Ni; Te y I. En cada caso, el isótopo más abundante del elemento con el número atómico más grande tiene un protón más, pero menos neutrones que el elemento con el número atómico más pequeño. El menor número de neutrones ocasiona que el elemento con la Z más grande tenga un peso atómico más pequeño que lo esperado. 7.85 (a) 5+ (b) 4.8+ (c) El escudamiento es mayor para los electrones 3p, debido a la penetración de los electrones 3s, por lo que la Z_{ef} de los electrones 3p es menor que la de los 3s. (d) El primer electrón perdido es un electrón 3p, ya que éste tiene una Z_{ef} más pequeña y experimenta menos atracción del núcleo que un electrón 3s. 7.88 Al movernos a través de los elementos representativos, los electrones añadidos a los orbitales de valencia ns o np no se apantallan de forma efectiva entre sí. El aumento en Z no es acompañado por un aumento similar en S . La Z_{ef} aumenta y el tamaño atómico disminuye. Al movernos a través de los elementos de transición, los electrones se añaden a los orbitales $(n-1)d$, los cuales apantallan significativamente a los electrones de valencia ns. El aumento en Z es acompañado por un aumento correspondiente en S . La Z_{ef} aumenta de manera más lenta y el tamaño atómico disminuye más lento. 7.91 La subcapa llena 4f del Hf da pie a un cambio mucho mayor en Z y Z_{ef} al movernos del Zr al Hf que al movernos del Y al La. Este mayor aumento en Z_{ef} al movernos del Zr al Hf da pie a un menor aumento en el radio atómico que al movernos del Y al La. 7.94 I_1 a I_4 representan la pérdida de los electrones 2p y 2s de la capa externa del átomo. Z es constante a pesar de que la eliminación de cada electrón reduce la repulsión entre los electrones restantes, por lo que Z_{ef}

aumenta e I aumenta. I_5 e I_6 representan la pérdida de los electrones centrales 1s. Estos electrones están más cerca del núcleo y experimentan la carga nuclear completa, por lo que los valores de I_5 e I_6 son significativamente mayores que I_1 - I_4 . I_6 es mayor que I_5 debido a que se ha eliminado toda repulsión electrón-electrón.

7.96 O, [He] $2s^2 2p^4$



O^{2-} , [He] $2s^2 2p^6$ = [Ne]



O^{3-} , [Ne] $3s^1$

El tercer electrón sería añadido al orbital 3s, el cual se encuentra más alejado del núcleo y más intensamente escudado por el centro [Ne]. La atracción general de este electrón 3s por el núcleo de oxígeno no es lo suficientemente fuerte para que el O^{3-} sea una partícula estable. 7.98 (a) El grupo de metales 2B tiene subcapas $(n-1)d$ completas. Un electrón adicional ocuparía una subcapa np y sería escudado sustancialmente tanto por electrones ns como $(n-1)d$. Éste no es un estado de energía más bajo que el del átomo neutro y un electrón libre. (b) El grupo de elementos 1B tiene la configuración electrónica genérica $ns^1(n-1)d^{10}$. Un electrón adicional completaría la subcapa ns y experimentaría repulsión por el otro electrón ns. Si bajamos por el grupo, el tamaño de la subcapa ns aumenta y los efectos repulsivos disminuyen, por lo que la carga nuclear efectiva aumenta y las afinidades electrónicas se vuelven más negativas. 7.101 $\text{O}_2 < \text{Br}_2 < \text{K} < \text{Mg}$. El O_2 y el Br_2 son no metales no polares. El O_2 , con una masa molar mucho menor, debería tener el punto de fusión más bajo. El K y el Mg son sólidos metálicos con puntos de fusión más elevados que los dos no metales. Debido a que los metales alcalinotérreos son en general más duros, más densos y con puntos de fusión más elevados que los metales alcalinos, el Mg debe tener el punto de fusión más alto del grupo. Este orden de los puntos de fusión se confirma con los datos de las tablas 7.4, 7.5, 7.6 y 7.7. 7.106 (a) Li, [He] $2s^1$; $Z_{\text{ef}} \approx 1+$. (b) $I_1 \approx 5.45 \times 10^{-19} \text{ J/mol} \approx 328 \text{ kJ/mol}$ (c) El valor estimado de 328 kJ/mol es menor que el valor de la tabla 7.4 de 520 kJ/mol. Nuestro estimado de Z_{ef} fue un límite inferior; los electrones centrales [He] no escudan perfectamente al electrón 2s de la carga nuclear. (d) De acuerdo con la energía de ionización experimental, $Z_{\text{ef}} = 1.26$. Este valor es mayor que el estimado en el inciso (a), pero coincide bien con el valor de "Slater" de 1.3 y es consistente con la explicación del inciso (c). 7.109 (a) Mg_3N_2 (b) $\text{Mg}_3\text{N}_2\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 3\text{MgO(s)} + 2\text{NH}_3\text{(g)}$; la fuerza impulsora es la producción de $\text{NH}_3\text{(g)}$ (c) 17% Mg_3N_2 (d) $3\text{Mg(s)} + 2\text{NH}_3\text{(g)} \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$. El NH_3 es el reactivo limitante y se forman 0.46 g de H_2 . (e) $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -368.70 \text{ kJ}$

Capítulo 8

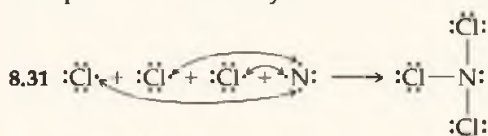
8.2 (a) A^{2+} se combina con Y^{2-} y B^+ se combina con X^- para formar compuestos con una relación 1:1 de cationes y aniones. (b) AY. La energía de red aumenta conforme la carga iónica aumenta y disminuye conforme la distancia entre iones aumenta. A y Y tienen cargas mayores, aunque las separaciones $\text{A}-\text{Y}$ y $\text{B}-\text{X}$ son casi iguales. (c) BX tiene la energía de red más pequeña. 8.5 (a) Al movernos de izquierda a derecha a lo largo de la molécula, el primer C necesita 2 átomos de H, el segundo necesita 1, el tercero no necesita y el cuarto necesita 1. (b) En orden de longitud de enlace creciente: $3 < 1 < 2$ (c) En orden de entalpía de enlace creciente: $2 < 1 < 3$ 8.7 (a) Los electrones de valencia son aquellos que forman parte de un enlace químico. Esto en general implica a los electrones que se encuentran más allá de la configuración central de gas noble del átomo, aunque a veces sólo son los electrones de la capa externa.

(b) Un átomo de nitrógeno tiene 5 electrones de valencia. (c) El átomo (Si) tiene 4 electrones de valencia. 8.9 P, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Los electrones $n = 3$ son electrones de valencia; los otros no son electrones de valencia. Los electrones de valencia participan en el enlace químico, los otros no.

8.11 (a) $\cdot\dot{\text{Al}}\cdot$ (b) $\cdot\ddot{\text{Br}}\cdot$ (c) $\cdot\ddot{\text{Ar}}\cdot$ (d) $\cdot\dot{\text{Sr}}\cdot$

8.13 $\text{Mg} + \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + [\ddot{\text{O}}:]^{2-}$ 8.15 (a) AlF_3 (b) K_2S

(c) Y_2O_3 (d) Mg_3N_2 8.17 (a) Sr^{2+} , $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [\text{Kr}]$, configuración de gas noble (b) Ti^{2+} , $[\text{Ar}]3d^2$ (c) Se^{2-} , $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [\text{Kr}]$, configuración de gas noble (d) Ni^{2+} , $[\text{Ar}]3d^8$ (e) Br^- , $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [\text{Kr}]$, configuración de gas noble (f) Mn^{3+} , $[\text{Ar}]3d^4$ 8.19 (a) La *energía de red* es la energía requerida para separar por completo un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones gaseosos. (b) La magnitud de la energía de red depende de las magnitudes de las cargas de los dos iones, sus radios y el arreglo de los iones en la red. 8.21 KF, 808 kJ/mol; CaO, 3414 kJ/mol; ScN, 7547 kJ/mol. Las distancias interiónicas en los tres compuestos son similares. En el caso de los compuestos con separaciones iónicas similares, las energías de red deben relacionarse como el producto de las cargas de los iones. Las energías de red de arriba se relacionan de forma aproximada como 1:4:9. Las ligeras variaciones se deben a las pequeñas diferencias en las separaciones iónicas. 8.23 Debido a que las cargas iónicas son las mismas en los dos compuestos, las separaciones KBr y CsCl deben ser aproximadamente iguales. 8.25 La gran energía de atracción entre los iones con cargas opuestas Ca^{2+} y O^{2-} compensa por mucho la energía requerida para formar Ca^{2+} y O^{2-} a partir de los átomos neutros. 8.27 La energía de red del RbCl(s) es +692 kJ/mol. Este valor es más pequeño que la energía de red del NaCl debido a que el Rb^+ tiene un radio iónico más grande que el Na^+ y, por lo tanto, no puede aproximarse al Cl^- tanto como puede hacerlo el Na^+ . 8.29 (a) Un *enlace covalente* es el enlace que se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. (b) Cualquier compuesto simple cuyos átomos componentes sean no metales, como el H_2 , SO_2 y CCl_4 , son moleculares y tiene enlaces covalentes entre los átomos. (c) Covalente, ya que es un gas a temperaturas ambiente y menores.



8.33 (a) $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$ (b) Se necesita un enlace doble debido a que no hay electrones suficientes para satisfacer la regla del octeto con enlaces sencillos y pares no compartidos. (c) Entre más grande es el número de pares de electrones compartidos entre dos átomos, más corta es la distancia entre los átomos. Un enlace doble $\text{O}=\text{O}$ es más corto que un enlace sencillo $\text{O}-\text{O}$.

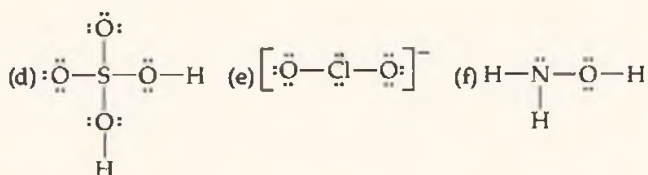
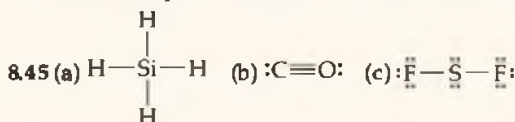
8.35 (a) La electronegatividad es la capacidad de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia él. (b) El intervalo de electronegatividades en la escala de Pauling es 0.7–4.0.

(c) El flúor es el elemento más electronegativo. (d) El cesio es el elemento menos electronegativo que no es radiactivo.

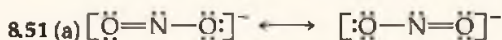
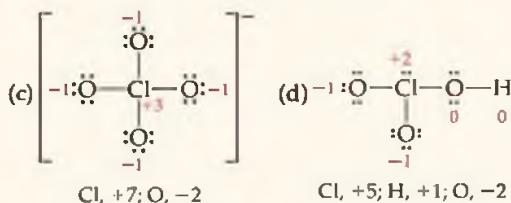
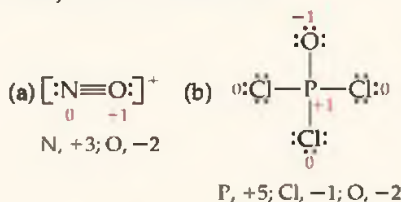
8.37 (a) O (b) C (c) P (d) Be 8.39 Los enlaces en (a), (c) y (d) son polares. El elemento más electronegativo en cada enlace polar es: (a) F (c) O (d) I 8.41 (a) La carga calculada del H y el O es 0.38e. (b) A partir del Ejercicio resuelto 8.5, la carga calculada del H y el Cl en el HCl es 0.178e. El enlace $\text{O}-\text{H}$ del OH es más polar que el enlace $\text{H}-\text{Cl}$ del HCl. (c) Sí.

La electronegatividad del O es mayor que la del Cl, por lo que la diferencia de electronegatividad entre el O y el H es mayor que entre el Cl y el H. Según la electronegatividad, esperamos que el OH sea más polar que el HCl. 8.43 (a) SiCl_4 , molecular, tetracloruro de silicio; LaF_3 , iónico, fluoruro de lantano(III)

(b) FeCl_2 , iónico, cloruro de hierro(II); ReCl_6 , molecular (metal en alto estado de oxidación), hexacloruro de renio. (c) PbCl_4 , molecular (en contraste con el RbCl evidentemente iónico), tetracloruro de plomo; RbCl , iónico, cloruro de rubidio

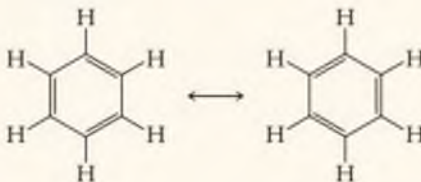


8.47 (a) La *carga formal* es la carga en cada átomo de una molécula, suponiendo que todos los átomos tienen la misma electronegatividad. (b) Las *cargas formales* no son cargas reales. Son un sistema de contabilidad que asume una covalencia perfecta, un extremo para la posible distribución electrónica en una molécula. (c) Los números de oxidación son un sistema de contabilidad que asume que el elemento más electronegativo aloja a todos los electrones en un enlace. La verdadera distribución electrónica es cierta combinación de los dos extremos. 8.49 Las cargas formales aparecen en las estructuras de Lewis; los números de oxidación se muestran debajo de cada estructura.



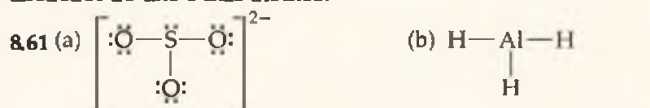
(b) El O_3 es isoelectrónico con el NO_2^- ; ambos tienen 18 electrones de valencia. (c) Debido a que cada enlace $\text{N}-\text{O}$ tiene un carácter de doble enlace, la longitud del enlace $\text{N}-\text{O}$ en el NO_2^- debe ser más corto que un enlace sencillo $\text{N}-\text{O}$.

8.53 Entre más pares de electrones compartan dos átomos, más corto es el enlace. Por lo tanto, las longitudes de enlace $\text{C}-\text{O}$ varían en el orden $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CO}_3^{2-}$. 8.55 (a) Podemos dibujar dos estructuras de Lewis igualmente válidas para el benceno.



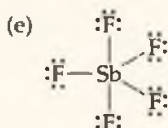
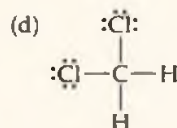
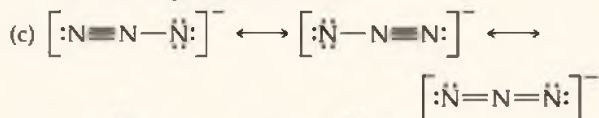
El concepto de resonancia dicta que la verdadera descripción del enlace es cierta hibridación o combinación de estas dos estructuras de Lewis. La combinación más evidente de estas dos estructuras de resonancia es una molécula con seis enlaces

equivalentes C—C con longitudes iguales. (b) Para que los seis enlaces C—C del benceno sean equivalentes, cada uno debe tener cierto carácter de doble enlace. Es decir, más de un par de electrones, pero menos de dos están involucrados en cada enlace C—C. Este modelo predice una longitud de enlace C—C uniforme que es más corta que la de un enlace sencillo pero más larga que la de un enlace doble. 8.57 (a) La regla del octeto establece que los átomos ganarán, perderán o compartirán electrones hasta que estén rodeados por ocho electrones de valencia. (b) La regla del octeto aplica a los iones individuales de un compuesto iónico. Por ejemplo, en el MgCl_2 , el Mg pierde $2e^-$ para volverse Mg^{2+} con la configuración electrónica del Ne. Cada átomo de Cl gana un electrón para formar Cl^- con la configuración electrónica del Ar. 8.59 Las excepciones más comunes a la regla del octeto son moléculas con más de ocho electrones alrededor de uno o más átomos.

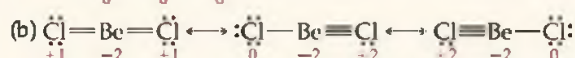


Es posible dibujar otras estructuras de resonancia que violan la regla del octeto, pero la mejor estructura individual, la que aparece aquí, obedece la regla del octeto

6 electrones alrededor del Al



10 electrones alrededor del Sb



(c) Debido a que las cargas formales se disminuyen al mínimo en la estructura que viola la regla del octeto, esta forma es quizá la más importante. Ésta es una conclusión diferente para las moléculas que tienen estructuras de resonancia con octetos expandidos que disminuyen al mínimo la carga formal.

8.65 (a) $\Delta H = -304 \text{ kJ}$ (b) $\Delta H = -82 \text{ kJ}$ (c) $\Delta H = -467 \text{ kJ}$

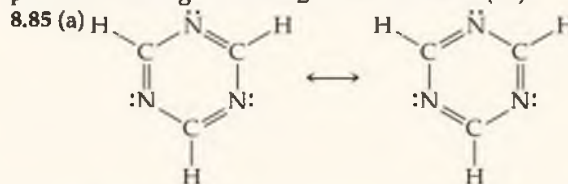
8.67 (a) $\Delta H = -321 \text{ kJ}$ (b) $\Delta H = -103 \text{ kJ}$ (c) $\Delta H = -203 \text{ kJ}$

8.69 (a) Exotérmica (b) El ΔH calculado a partir de las entalpías de enlace (-97 kJ) es ligeramente más exotérmico (más negativo) que el obtenido utilizando valores de ΔH_f° (-92.38 kJ).

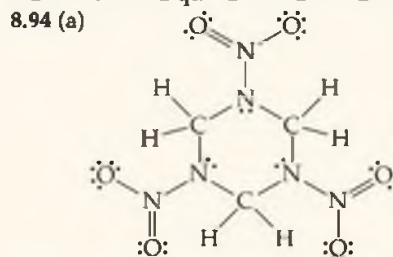
8.71 La entalpía de enlace promedio Ti—Cl es 430 kJ/mol .

8.73 (a) Seis elementos (no radiactivos). Si, pertenecen a la misma familia, suponiendo que el H se coloca con los metales alcalinos. El símbolo de Lewis representa el número de electrones de valencia de un elemento y todos los elementos de la misma familia tienen el mismo número de electrones de valencia. De acuerdo con la definición de familia, todos los elementos con el mismo símbolo de Lewis deben estar en la misma familia. 8.75 (a) 779 kJ/mol (b) 627 kJ/mol (c) 2195 kJ/mol 8.79 (a) Una molécula polar tiene un momento dipolar que puede medirse, mientras que una molécula no polar tiene un momento dipolar neto de cero. (b) Sí. Si X y Y tienen electronegatividades diferentes, la densidad electrónica alrededor del átomo más electronegativo será mayor y producirá una separación de carga o dipolo en la molécula. (c) $\mu = Qr$. El momento dipolar, μ , es el producto de la magnitud de las cargas separadas, Q , y la distancia entre ellas, r .

8.83 (a) La fórmula empírica del Compuesto 1 es RuO_2 . (b) La fórmula empírica del Compuesto 2 es RuO_4 . (c) El compuesto molecular amarillo es RuO_4 , tetraóxido de rutenio. El compuesto iónico negro es RuO_2 , óxido de rutenio(IV).



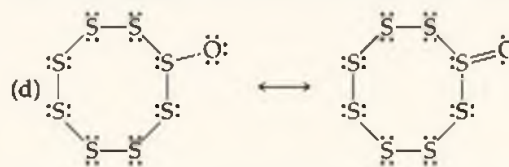
Las estructuras que mostramos aquí disminuyen al mínimo las cargas formales de los átomos. (b) Las distancias de enlace carbono-nitrógeno deben estar en el intervalo $1.40\text{--}1.41 \text{ \AA}$, valores intermedios entre los enlaces C—N y C=N. 8.88 (a) +1 (b) -1 (c) +1 (suponiendo que el electrón impar está en el N) (d) 0 (e) +3 8.91 El ΔH es $+42 \text{ kJ}$ para la primera reacción y -200 kJ para la segunda. La última es mucho más favorable debido a que la formación de 2 moles de enlaces O—H es más exotérmica que la formación de 1 mol de enlaces H—H.



(b) Cada grupo terminal O=N—O tiene dos posibles ubicaciones para el N=O ; esto da pie a 8 estructuras de resonancia con el esqueleto carbono-nitrógeno que aparece en (a). Podemos dibujar las estructuras con N=N pero éstas no disminuyen al mínimo la carga formal. Existen 7 estructuras de resonancia con uno o más N=N , para un total de 15 estructuras de resonancia.

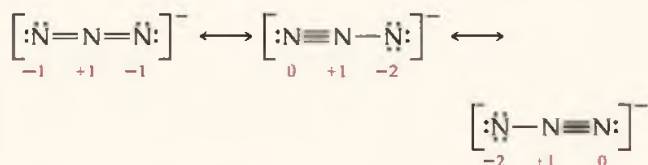
(c) $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 3 \text{ CO}(\text{g}) + 3 \text{ N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

(d) De acuerdo con la tabla 8.4, los enlaces sencillos, N—N tienen la entalpía de enlace más pequeña y son los más débiles. (e) La entalpía de descomposición de la estructura de resonancia en (a) es -1668 kJ/mol de $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$. Para la estructura de resonancia con 3 enlaces 3 N=N y 6 N—O , $\Delta H = -2121 \text{ kJ/mol}$. El valor real está entre estos dos valores. El cambio de entalpía de 5.0 g de RDX está entonces en el intervalo $38\text{--}48 \text{ kJ}$. 8.96 (a) $1.77 \text{ \AA}$ (b) $1.75\text{--}1.76 \text{ \AA}$ (c) Las estructuras de resonancia del SO_2 indican que el enlace azufre-oxígeno es uno intermedio entre un enlace doble y uno sencillo, por lo que la longitud de enlace de $1.43 \text{ \AA}$ debe ser significativamente más corta que la distancia del enlace sencillo de $1.75 \text{ \AA}$.



Para explicar la distancia del enlace azufre-oxígeno de $1.48 \text{ \AA}$, una estructura de resonancia con S=O debe contribuir a la estructura verdadera. El átomo de azufre unido al oxígeno en esta estructura de resonancia tiene más de un octeto de electrones y viola la regla del octeto. 8.97 (a) Ti^{2+} , $[\text{Ar}]3d^2$; Ca, $[\text{Ar}]4s^2$. Los dos electrones de valencia del Ti^{2+} y Ca están en niveles cuánticos principales diferentes y en subcapas distintas. (b) En el Ca, el $4s$ es de menor energía que el $3d$, mientras que en el caso del Ti^{2+} el $3d$ es de menor energía que el $4s$. (c) Sólo hay un orbital $4s$, por lo que los dos electrones de valencia del Ca están apareados; hay 5 orbitales degenerados $3d$, por lo que los dos electrones de valencia del Ti^{2+} están desapareados.

8.100 (a) A, In_2S_3 ; B, In_2S_3 ; C, In_2S_3 (b) A, In(I) ; B, In(II) ; C, In(III) (c) In(I) , $[\text{Kr}]5s^24d^{10}$; In(II) , $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$; In(III) , $[\text{Kr}]4d^{10}$. Ninguna de éstas son configuraciones de gases nobles. (d) El In(III) del compuesto C tiene el radio iónico más pequeño. Al eliminar de manera sucesiva electrones de un átomo se reduce la repulsión electrónica, se aumenta la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia y se disminuye el radio iónico. (e) La energía de red aumenta conforme aumenta la carga iónica y conforme disminuye la distancia interiónica. Sólo cambia la carga y el tamaño del In en los tres compuestos. El In(I) del compuesto A tiene la carga más baja y el radio iónico más grande, por lo que el compuesto A tiene la energía de red más pequeña y el punto de fusión más bajo. El compuesto C tiene la energía de red más grande y el punto de fusión más elevado. 8.103 (a) El ion azida es N_3^- . (b) Las estructuras de resonancia con cargas formales son.



(c) La estructura de la izquierda disminuye al mínimo las cargas formales y es probable que sea la que más contribuye. (d) Las distancias N—N serán iguales y tienen aproximadamente la longitud de un enlace doble N=N, 1.24 Å.

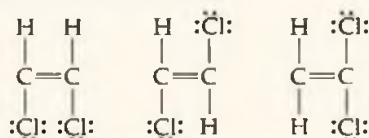
Capítulo 9

9.1 Eliminar un átomo de un plano ecuatorial de la bipirámide trigonal de la figura 9.3 genera una forma de balancín.

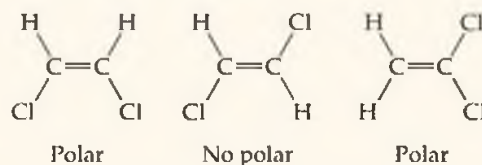
9.3 (a) Piramidal cuadrada (b) Sí, hay un dominio electrónico de no enlace en A. Si sólo estuvieran los 5 dominios de enlace, la forma sería bipiramidal trigonal. (c) Sí. Si los átomos B son halógenos, A también es un halógeno. 9.5 (a) Una energía igual a cero corresponde a dos átomos de Cl separados que no interactúan. Esta distancia infinita Cl—Cl está más allá del extremo derecho del eje horizontal en el diagrama. (b) De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, los orbitales de valencia de los átomos cercanos se traslapan, permitiendo a los dos electrones ocupar mutuamente el espacio entre los dos núcleos y ser estabilizados por dos núcleos en lugar de uno. (c) La distancia Cl—Cl en el mínimo de energía de la gráfica es la longitud de enlace Cl—Cl (d) En separaciones interatómicas más cortas que la distancia de enlace, los dos núcleos comienzan a repelerse entre sí, aumentando la energía general del sistema. (e) La coordenada y del punto mínimo de la gráfica es una buena estimación de la energía de enlace o fuerza de enlace Cl—Cl. 9.7 Orbitales híbridos sp^3

9.9 (a) i, formado por dos orbitales atómicos s; ii, OM tipo σ ; iii, OM de antienlace (b) i, formado por dos orbitales atómicos p traslapándose extremo con extremo; ii, OM tipo σ ; iii, OM de enlace (c) i, formado por dos orbitales atómicos p traslapándose lado con lado; ii, OM tipo π ; iii, OM de antienlace 9.11 (a) Sí. La forma descrita define el ángulo de enlace y la longitud de enlace indica el tamaño. (b) No. El átomo A podría tener 2, 3 o 4 pares de electrones no enlazantes. 9.13 (a) Un dominio electrónico es una región de una molécula donde es más probable que se encuentren los electrones. (b) Como los globos de la figura 9.5, cada dominio electrónico ocupa un volumen finito de espacio, por lo que también adoptan un arreglo en donde las repulsiones se disminuyen al mínimo. 9.15 (a) 2 (b) 1 (c) ninguno (d) 3 9.17 La geometría de dominio electrónico indicada por el RPECV describe el arreglo de todos los dominios electrónicos de enlace y de no enlace. La geometría molecular describe justo las posiciones atómicas. En el H_2O hay 4 dominios electrónicos alrededor del oxígeno, por lo que la geometría de dominio electrónico es tetraédrica. Como hay

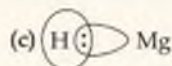
2 dominios electrónicos de enlace y 2 de no enlace, la geometría molecular es angular. 9.19 (a) Tetraédrica, tetraédrica (b) bipiramidal trigonal, forma de T (c) octaédrica, piramidal cuadrada (d) octaédrica, cuadrada plana 9.21 (a) Tetraédrica, piramidal trigonal (b) trigonal plana, trigonal plana (c) bipiramidal trigonal, forma de T (d) tetraédrica, tetraédrica (e) bipiramidal trigonal, lineal (f) tetraédrica, angular 9.23 (a) i, trigonal plana; ii, tetraédrica; iii, bipiramidal trigonal (b) i, 0; ii, 1; iii, 2 (c) N y P (d) Cl (o Br o I). Esta geometría molecular en forma de T surge de una geometría de dominio electrónico bipiramidal trigonal con dos dominios de no enlace. Suponiendo que cada átomo de F tiene 3 dominios de no enlace y sólo forma enlaces sencillos con A, A debe tener 7 electrones de valencia y estar en el tercer periodo o debajo de éste en la tabla periódica para producir estos dominios electrónicos y estas geometrías moleculares. 9.25 (a) 1–109°, 2–109° (b) 3–109°, 4–109° (c) 5–180° (d) 6–120°, 7–109°, 8–109° 9.27 $\text{PF}_5 > \text{SF}_4 > \text{ClF}_3$. Conforme aumenta el número de dominios de no enlace en el plano ecuatorial, ellos empujan hacia atrás a los enlaces axiales A—F, disminuyendo los ángulos de enlace F(axial)—A—F (ecuatorial). 9.29 (a) Aunque ambos iones tienen 4 dominios electrónicos de enlace, los 6 dominios totales alrededor del Br requieren una geometría de dominio octaédrica y una geometría molecular cuadrada plana, mientras que los 4 dominios totales alrededor del B originan una geometría de dominio y molecular tetraédrica. (b) La forma del ion $(\text{H}_2\text{O})^{4+}$ es lineal. 9.31 (a) Sí. El vector de momento dipolar neto apunta a lo largo del ángulo bisector Cl—S—Cl. (b) No, el BeCl_2 no tiene un momento dipolar. 9.33 (a) En el ejercicio 9.23, las moléculas (ii) e (iii) tendrán momentos dipolares diferentes de cero. La molécula (i) no tiene pares de electrones de no enlace en A, y los 3 dipolos de enlace 3 A—F están orientados de tal forma que se cancelan. Las moléculas (ii) e (iii) tienen pares de electrones de no enlace en A y sus dipolos de enlace no se cancelan. (b) En el ejercicio 9.24, las moléculas (i) e (ii) tienen un momento dipolar igual a cero. 9.35 (a) IF (d) PCl_3 y (f) IF_5 son polares. 9.37 (a) Estructuras de Lewis



Geometrías moleculares

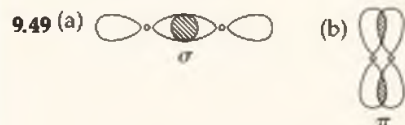


(b) El isómero de en medio tiene un momento dipolar neto igual a cero. (c) El $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ tiene un solo isómero y tiene un momento dipolar. 9.39 (a) El traslape de orbitales ocurre cuando los orbitales atómicos de valencia de dos átomos adyacentes comparten la misma región del espacio. (b) Un enlace químico es una concentración de densidad electrónica entre los núcleos de dos átomos. Esta concentración puede presentarse debido a que los orbitales de los dos átomos se traslapan. 9.41 (a) $\text{H}-\text{Mg}-\text{H}$, geometría molecular y de dominio electrónico lineal (b) La geometría lineal del dominio electrónico en el MgH_2 requiere una hibridación sp .



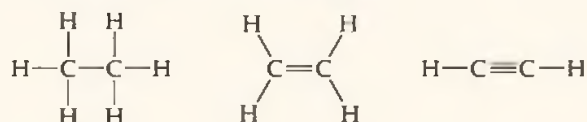
9.43 Molécula	Estructuras moleculares	Geometría de dominio electrónico	Hibridación del átomo central	¿Momento dipolar? Sí o No
CO ₂	O=C=O	Lineal	sp	no
NH ₃		Tetraédrica	sp^3	sí
CH ₄		Tetraédrica	sp^3	no
BH ₃		Trigonal plana	sp^2	no
SF ₄		Bipiramidal trigonal	dsp^3	sí
SF ₆		Octaédrica	d^2sp^3	no
H ₂ CO		Trigonal plana	sp^2	sí
PF ₅		Bipiramidal trigonal	dsp^3	no
XeF ₂		Octaédrica	d^2sp^3	no

9.45 (a) B, [He] $2s^2 2p^1$. Un electrón $2s$ es "promovido" hacia un orbital $2p$ vacío. Los orbitales $2s$ y $2p$ que contienen cada uno un electrón se hibridan para formar los tres orbitales híbridos equivalentes en un arreglo trigonal plano. (b) sp^2 (d) Un solo orbital $2p$ no está hibridado. Se encuentra perpendicular al plano trigonal de los orbitales híbridos sp^2 . 9.47 (a) sp^2 (b) sp^3 (c) sp (d) sp^3d (e) sp^3d^2



(c) Un enlace σ por lo general es más fuerte que un enlace π debido a que hay un traslape de orbitales más extenso. (d) No. El traslape de dos orbitales s da como resultado una densidad

electrónica a lo largo del eje internuclear, mientras que un enlace π no lo presenta. 9.51 (a)



(b) sp^3 , sp^2 , sp (c) no plana, plana, plana (d) 7 σ , 0 π ; 5 σ , 1 π ; 3 σ , 2 π (e) Las análogas del Si tendrían la misma hibridación que los compuestos del C dados en el inciso (b). Que el Si esté en el periodo de abajo del C significa que tiene un radio atómico de enlace y orbitales atómicos más grandes que el C. La estrecha aproximación de los átomos de Si necesaria para la formación de un enlace π no es probable; es probable que el Si₂H₄ y Si₂H₂ no existan bajo condiciones estándar.

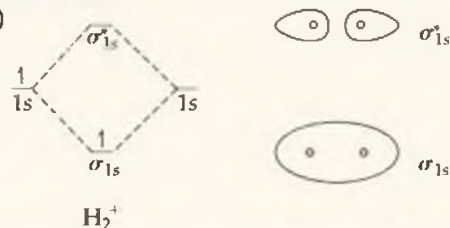
9.53 (a) 18 electrones de valencia (b) 16 electrones de valencia forman enlaces σ (c) 2 electrones de valencia forman enlaces π (d) ningún electrón de valencia es de no enlace (e) Los átomos de C izquierdo y central tienen una hibridación sp^2 ; el átomo de C de la derecha tiene una hibridación sp^3 .

9.55 (a) $\sim 109^\circ$ del C de la izquierda, sp^3 , $\sim 120^\circ$ del C de la derecha, sp^2 (b) El O doblemente enlazado puede considerarse como sp^2 y el otro como sp^3 ; el nitrógeno es sp^3 con ángulos de enlace de aproximadamente 109° . (c) nueve enlaces σ , un enlace π

9.57 (a) En un enlace π localizado, la densidad electrónica está concentrada entre los dos átomos que forman el enlace. En un enlace π deslocalizado, la densidad electrónica está dispersa en todos los átomos que contribuyen a la red con orbitales p . (b) La existencia de más de una forma de resonancia es un buen indicio de que una molécula tendrá enlaces π deslocalizados. (c) deslocalizado

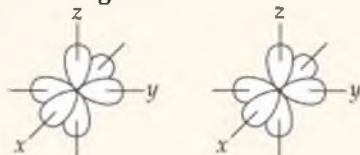
9.59 (a) Los orbitales híbridos son mezclas de orbitales atómicos de un solo átomo y permanecen localizados en ese átomo. Los orbitales moleculares son combinaciones de orbitales atómicos de dos o más átomos y están deslocalizados en al menos dos átomos. (b) Cada OM puede alojar un máximo de dos electrones. (c) Los orbitales moleculares de antienlace pueden tener electrones en ellos.

9.61 (a)



(b) Hay un electrón en H_2^+ . (c) σ_{1s}^1 (d) $BO = \frac{1}{2}$ (e) Que se separe. Si el único electrón del H_2^+ es excitado hacia el orbital σ_{1s}^* su energía es mayor que la energía de un orbital atómico $1s$ de H y el H_2^+ se descompondrá en un átomo de hidrógeno y un ion hidrógeno.

9.63



(a) 1 enlace 1σ (b) 2 enlaces 2π (c) $1\sigma^*$ y $2\pi^*$

9.65 (a) Cuando comparamos dos átomos del mismo tipo unidos, el orden de enlace y la energía de enlace están directamente relacionados, mientras que el orden de enlace y la longitud de enlace están inversamente relacionados. Cuando comparamos núcleos diferentes enlazados, no hay relaciones simples. (b) No esperamos que el Be_2 exista; tiene un orden de enlace de cero y no es energéticamente más favorable que los átomos de Be individuales. El Be_2^+ tiene un orden de enlace de 0.5 y es ligeramente menos energético que los átomos individuales de Be. Es probable exista bajo condiciones experimentales especiales.

9.67 (a, b) Las sustancias sin electrones desapareados son repelidas de una forma más débil por un campo magnético. Esta propiedad se conoce como diamagnetismo.

(c) O_2^{2-} , Be_2^{2+}

9.69 (a) B_2^+ , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^1$, lo aumenta (b) Li_2^+ , $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^1$, lo aumenta (c) N_2^+ , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1$, lo aumenta

(d) Ne_2^{2+} , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}$, lo disminuye

9.71 CN, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^3$, orden de enlace = 2.5; CN^+ , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^2$, orden de enlace = 2.0; CN^- , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4$, orden de enlace = 3.0. (a) CN^- (b) CN , CN^+

9.73 (a) $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ (b) π_{3p} (c) 2 (d) Si el diagrama de OM para el P_2 es similar al del N_2 , el P_2 no tendrá electrones desapareados y será diamagnético.

9.76 El SiF_4 es tetraédrico, el SF_4 es de tipo balancín, el XeF_4 es cuadrado plano. Las formas son diferentes debido a que el número de dominios electrónicos de no enlace es dis-

tinto en cada molécula, aunque todos tienen cuatro dominios electrónicos de enlace. Los ángulos de enlace y por lo tanto la forma molecular son determinados por el número total de dominios electrónicos.

9.79 (a) 2 enlaces σ , 2 enlaces π (b) 2 enlaces σ , 2 enlaces π (c) 3 enlaces σ , 1 enlace π (d) 4 enlaces σ , 1 enlace π

9.81 El BF_3 es trigonal plano, los dipolos de enlace B—F se cancelan y la molécula es no polar. El PF_3 tiene una geometría de dominio electrónico tetraédrica con una posición ocupada por un par de electrones de no enlace. El par de electrones de no enlace asegura una distribución electrónica asimétrica y la molécula es polar.

9.85



(a) La molécula no es plana. (b) El aleno no tiene momento dipolar. (c) El enlace del aleno no se describiría como deslocalizado. Las nubes de electrones π de los dos C=C adyacentes son mutuamente perpendiculares, por lo que no hay traslape y no hay deslocalización de electrones π .

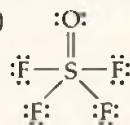
9.87 (a) Todos los átomos de O tienen hibridación sp^2 . (b) Los dos enlaces σ se forman por el traslape de orbitales híbridos sp^2 , el enlace π se forma por el traslape de orbitales atómicos p , un par no enlazado se encuentra en un orbital atómico p y los otros cinco pares no enlazados se encuentran en orbitales híbridos sp^2 . (c) orbitales atómicos no hibridados p (d) cuatro, dos del enlace π y dos del par no enlazado del orbital atómico p

9.91 $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1\pi_{2p}^{*1}$

(a) Paramagnético (b) El orden de enlace del N_2 en el estado basal es 3; en el primer estado excitado tiene un orden de enlace de 2. Debido a la reducción del orden de enlace, el N_2 en el primer estado excitado tiene un enlace N—N más débil.

9.97 (a) $2SF_4(g) + O_2(g) \rightarrow 2OSF_4(g)$

(b)

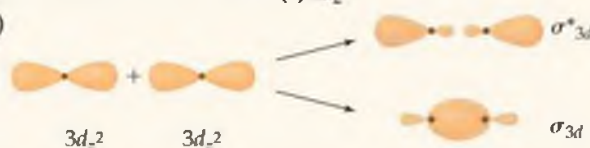


(c) $\Delta H = -551$ kJ, exotérmica (d) La geometría de dominio electrónico es bipiramidal trigonal. El átomo de O puede ser ecuatorial o axial. (e) Debido a que el F es más electronegativo que el O, la estructura que disminuye al mínimo los ángulos de 90° F—S—F aquella con el O axial, es la adecuada.

9.99 (a) hibridación sp^2 en los dos átomos centrales de C (b) La isomerización requiere una rotación de 180° alrededor del enlace doble C=C. Una rotación de 90° elimina todo traslape de los orbitales p que forman el enlace π y éste se rompe. (c) 4.42×10^{-19} J/molécula (d) $\lambda = 450$ nm (e) Sí, la luz con 450 nm se encuentra en la parte visible del espectro. Una isomerización cis-trans en la parte retinal de la molécula grande rodopsina es la primera etapa de una secuencia de transformaciones moleculares en el ojo que origina la visión. La secuencia de eventos permite que el ojo detecte fotones visibles, en otras palabras, que vea.

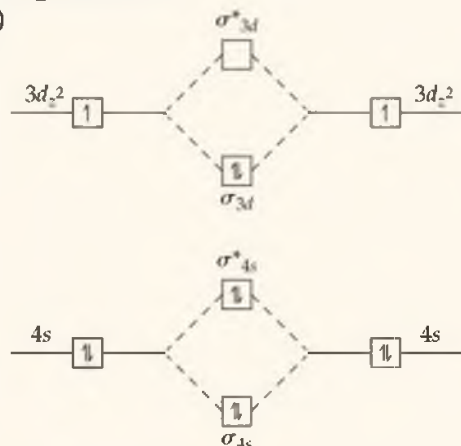
9.101 A partir de las entalpías de enlace, $\Delta H = 5364$ kJ; de acuerdo con la ley de Hess, $\Delta H^\circ = 5535$ kJ. La diferencia entre los dos resultados, 171 kJ, se debe a la estabilización de resonancia del benceno. La cantidad de energía que en realidad se requiere para descomponer 1 mol de $C_6H_6(g)$ es mayor que la suma de las entalpías de enlaces localizados.

(b)



Las "donas" de los orbitales $3d_{z^2}$ se han omitido del diagrama para que sea más claro. (c) Se genera un nodo en σ_{3d}^* debido a que los OM de antienlace se forman cuando interactúan los lóbulos de orbitales atómicos con fases opuestas. La densidad electrónica es excluida de la región internuclear y se forma un nodo en el OM.

(d)



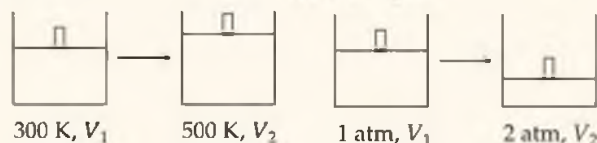
(e) El orden de enlace del Sc_2 es 1.0.

Capítulo 10

10.2

(a) $V_2 = \frac{5}{3} V_1$

(b) $V_2 = \frac{1}{2} V_1$



10.5 Con el tiempo los gases se mezclarán perfectamente. Cada bombilla contendrá 4 átomos azules y 3 átomos rojos. El gas "azul" tiene la presión parcial más elevada después de la mezcla, debido a que tiene el mayor número de partículas a la misma T y V que el gas "rojo". 10.8 (a) La curva A es $\text{O}_2(\text{g})$ y la curva B es $\text{He}(\text{g})$. (b) Para el mismo gas a diferentes temperaturas, la curva A representa la temperatura más baja y la curva B la más alta. 10.11 (a) Un gas es mucho menos denso que un líquido. (b) Un gas es mucho más compresible que un líquido. (c) Todas las mezclas de gases son homogéneas. Moléculas líquidas similares forman mezclas homogéneas, mientras que las moléculas muy distintas forman mezclas heterogéneas. 10.13 $1.8 \times 10^5 \text{ kPa}$ 10.15 (a) 10.3 m (b) 2.1 atm 10.17 (a) El tubo puede tener cualquier sección transversal. (b) En el equilibrio la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio en el nivel del mercurio exterior no es igual a la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la atmósfera. (c) La columna de mercurio es detenida por la presión atmosférica aplicada al mercurio exterior. 10.19 (a) 0.349 atm (b) 265 mm Hg (c) $3.53 \times 10^4 \text{ Pa}$ (d) 0.353 bar 10.21 (a) $P = 773.4 \text{ torr}$ (b) La presión en Chicago es mayor que la presión atmosférica estándar, y por lo tanto tiene sentido clasificar este sistema dimático como un "sistema de alta presión". 10.23 (i) 0.30 atm (ii) 1.073 atm (iii) 0.136 atm 10.25 (a) Si V disminuye en un factor de 4, P aumenta en un factor de 4. (b) Si T disminuye en un factor de 2, P disminuye en un factor de 2. (c) Si n disminuye en un factor de 2, P disminuye en un factor de 2. 10.27 (a) Si volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de moléculas y las moléculas reaccionan en proporciones de pequeños números enteros, se deduce que los volúmenes de gases en reacción están en proporciones de pequeños números enteros.

(b) Debido a que los dos gases están a la misma temperatura y presión, la relación de los números de átomos es la misma que la relación de volúmenes. Hay 1.5 veces más átomos de Xe que de Ne. 10.29 (a) $PV = nRT$; P en atmósferas, V en litros, n en moles, T en kelvin. (b) Un gas ideal presenta relaciones de presión, volumen y temperatura descritas por la ecuación $PV = nRT$. 10.31 El frasco A contiene el gas con $M = 30 \text{ g/mol}$ y el B contiene el gas con $M = 60 \text{ g/mol}$.

10.33

P	V	n	T
2.00 atm	1.00 L	0.500 mol	48.7 K
0.300 atm	0.250 L	$3.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$	27 °C
650 torr	11.2 L	0.333 mol	350 K
10.3 atm	585 mL	0.250 mol	295 K

10.35 $8.2 \times 10^2 \text{ kg He}$ 10.37 $5.15 \times 10^{22} \text{ moléculas}$

10.39 (a) 91 atm (b) $2.3 \times 10^2 \text{ L}$ 10.41 (a) 29.8 g Cl_2

(b) 9.42 L (c) 501 K (d) 1.90 atm 10.43 (a) $n = 2 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2$

(b) La cucaracha necesita $8 \times 10^{-3} \text{ mol de O}_2$ en 48 h, más del 100% del O_2 en la jarra. 10.45 Para las muestras de gas en las mismas condiciones, la masa molar determina la densidad. De los tres gases mencionados, el Cl_2 tiene la masa molar más grande.

10.47 (c) Debido a que los átomos de helio tienen menos masa que la molécula de aire promedio, el helio gas es menos denso que el aire. El globo por lo tanto pesa menos que el aire desplazado por su volumen. 10.49 (a) $d = 1.77 \text{ g/L}$ (b) $M = 80.1 \text{ g/mol}$ 10.51 $M = 89.4 \text{ g/mol}$

10.53 $3.5 \times 10^{-9} \text{ g Mg}$ 10.55 21.4 L CO_2 10.57 0.402 g Zn

10.59 (a) Cuando la llave de paso se abre, el volumen ocupado por el $\text{N}_2(\text{g})$ aumenta de 2.0 L a 5.0 L. $P_{\text{N}_2} = 0.40 \text{ atm}$ (b) Cuando los gases se mezclan, el volumen del $\text{O}_2(\text{g})$ aumenta de 3.0 L a 5.0 L. $P_{\text{O}_2} = 1.2 \text{ atm}$ (c) $P_t = 1.6 \text{ atm}$

10.61 (a) $P_{\text{He}} = 1.67 \text{ atm}$, $P_{\text{Ne}} = 0.978 \text{ atm}$, $P_{\text{Ar}} = 0.384 \text{ atm}$, (b) $P_t = 3.03 \text{ atm}$ 10.63 $P_{\text{CO}_2} = 0.305 \text{ atm}$, $P_t = 1.232 \text{ atm}$

10.65 $P_{\text{N}_2} = 0.98 \text{ atm}$, $P_{\text{O}_2} = 0.39 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}_2} = 0.20 \text{ atm}$

10.67 2.5 moles % O_2 10.69 $P_t = 3.04 \text{ atm}$ 10.71 (a) Aumenta

la temperatura a volumen constante o disminuye el volumen, o aumenta la presión (b) disminuye la temperatura (c) aumenta el volumen, disminuye la presión (d) aumenta la temperatura

10.73 El hecho de que los gases se compriman con facilidad sustenta la suposición de que la mayor parte del volumen de una muestra de gas es espacio vacío. 10.75 (a) La energía cinética promedio de las moléculas aumenta. (b) La velocidad promedio de las moléculas aumenta. (c) La fuerza de un impacto promedio con las paredes del recipiente aumenta.

(d) El número total de colisiones por segundo de las moléculas con las paredes aumenta. 10.77 (a) En orden de velocidad creciente y de masa molar decreciente:

$\text{HBr} < \text{NF}_3 < \text{SO}_2 < \text{CO} < \text{Ne}$ (b) $u_{\text{NF}_3} = 324 \text{ m/s}$

10.79 El orden de velocidad de efusión creciente es $^2\text{H}^{37}\text{Cl} < ^1\text{H}^{37}\text{Cl} < ^2\text{H}^{35}\text{Cl} < ^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. 10.81 As_4S_6

10.83 (a) Se observa un comportamiento de un gas que no es ideal a presiones muy elevadas y bajas temperaturas.

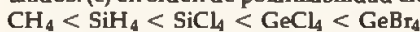
(b) Los volúmenes reales de moléculas de gas y las fuerzas intermoleculares de atracción entre moléculas ocasiona que los gases se comporten de forma no ideal. (c) De acuerdo con la ley del gas ideal, la relación PV/RT debe ser constante para una muestra dada de gas en todas las combinaciones de presión, volumen y temperatura. Si esta relación cambia con un aumento de presión, la muestra de gas no se está comportando de forma ideal. 10.85 El Ar ($a = 1.34$, $b = 0.0322$) se comportará más como un gas ideal que el CO_2 ($a = 3.59$, $b = 0.427$) a presiones elevadas. 10.87 (a) $P = 4.89 \text{ atm}$ (b) $P = 4.69 \text{ atm}$ (c) Cualitativamente, las atracciones moleculares son más importantes conforme la cantidad de espacio libre disminuye y el número de colisiones moleculares aumentan. El volumen molecular es una parte más grande del volumen total cuando el volumen del recipiente disminuye.

10.89 Un barómetro de mercurio con agua atrapada en su interior no leerá la presión correcta. El agua arriba del grupo de Hg establece una presión de vapor la cual ejerce una presión hacia abajo además de la gravedad y contrarresta parcialmente la presión atmosférica. **10.92** 742 globos pueden llenarse por completo y sobra un poco de He. **10.95** (a) 13.4 mol $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ (b) 1.47×10^3 mol $\text{C}_3\text{H}_8(\text{l})$ (c) La proporción de moles de líquido con respecto a moles de gas es 110. Muchas más moléculas y moles de líquido se pueden almacenar en un recipiente de volumen fijo, debido a que hay mucho menos espacio entre las moléculas en la fase líquida. **10.98** $P_1 = 5.3 \times 10^2$ torr **10.101** 42.2 g O_2 **10.104** $X_{\text{Ne}} = 0.6482$ **10.107** (a) Cuando un gas se comprime a temperatura constante, el número de colisiones intermoleculares aumenta. La atracción intermolecular ocasiona que algunas de estas colisiones no sean elásticas, lo que incrementa la desviación del comportamiento ideal. (b) Cuando la temperatura de un gas aumenta a volumen constante, una fracción mayor de las moléculas tiene suficiente energía cinética para superar las atracciones intermoleculares, y el efecto de la atracción intermolecular se vuelve menos importante. **10.110** (a) 0.036% del volumen total es ocupado por átomos de Ar. (b) 3.6% del volumen total es ocupado por átomos de Ar. **10.112** (a) La fórmula molecular es C_3H_6 . (b) El Ar y el C_3H_6 son no polares, tienen masas molares similares y experimentan fuerzas de dispersión de London. Esperamos que el efecto del volumen y las atracciones intermoleculares sea más importante para el C_3H_6 que es estructuralmente más complejo. El ciclopropano se desviará más del comportamiento ideal en las condiciones especificadas. **10.114** (a) 44.58% C, 6.596% H, 16.44% Cl, 32.38% N (b) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Cl}$ **10.117** $\Delta H = -1.1 \times 10^{14}$ kJ (suponiendo que el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es un producto) **10.120** (a) 5.02×10^8 L $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ (b) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta H^\circ = -890.4$ kJ; el ΔH para la combustión del metano es -1.10×10^{13} kJ. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta H^\circ = -726.6$ kJ; el ΔH para la combustión del metanol es -9.00×10^{12} kJ.

Capítulo 11

11.1 El diagrama describe mejor a un líquido. Las partículas están muy juntas, casi en contacto, pero no hay un arreglo u orden regular. Esto descarta a una muestra gaseosa, donde las partículas están muy alejadas, y a un sólido cristalino, el cual tiene una estructura de repetición regular en las tres direcciones. **11.4** (a) 385 mm Hg (b) 22 °C (c) 47 °C **11.7** (a) 3 átomos de Nb, 3 átomos de O (b) NbO (c) Éste es principalmente un sólido iónico, ya que el Nb es un metal y el O es un no metal. Puede haber cierto carácter covalente en los enlaces Nb—O. **11.9** (a) Sólido < líquido < gas (b) gas < líquido < sólido (c) La materia en el estado gaseoso se comprime con más facilidad, ya que las partículas están muy separadas y hay mucho espacio vacío. **11.11** (a) La densidad del aceite de oliva es menor que 1.00 g/cm³. (b) A mayor temperatura, mayor movimiento y las colisiones ocasionan que el volumen del líquido aumente y la densidad disminuya. El aceite de oliva es menos denso a una temperatura elevada. **11.13** (a) Fuerzas de dispersión de London (b) fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (c) fuerzas dipolo-dipolo y en ciertos casos enlaces por puente de hidrógeno **11.15** (a) Molécula covalente no polar; sólo fuerzas de dispersión de London (b) Molécula covalente polar con enlaces O—H; enlaces por puente de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (c) molécula covalente polar; fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (pero no enlaces por puente de hidrógeno). **11.17** (a) La polarizabilidad es la facilidad con que la distribución de carga en una molécula puede ser distorsionada para producir un dipolo transitorio. (b) El Sb

es más polarizable debido a que sus electrones de valencia se encuentran más alejados del núcleo y menos estrechamente unidos. (c) en orden de polarizabilidad creciente:

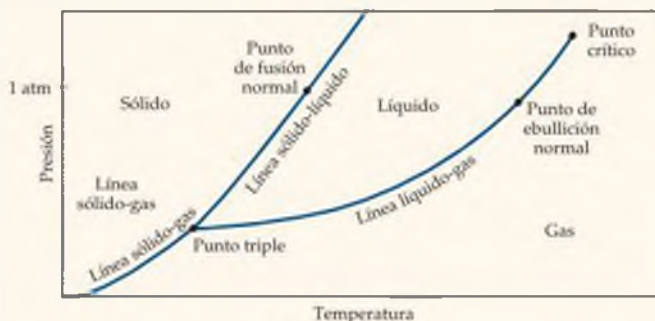


(d) Las magnitudes de las fuerzas de dispersión de London y por lo tanto los puntos de ebullición de las moléculas aumenta conforme aumenta la polarizabilidad. El orden de puntos de ebullición creciente es el orden de polarizabilidad creciente dada en (c). **11.19** (a) H_2S (b) CO_2 (c) GeH_4 **11.21** Tanto las moléculas cilíndricas del butano como las moléculas esféricas del 2-metil-propano experimentan fuerzas de dispersión. La superficie de contacto más grande entre las moléculas del butano facilita fuerzas más intensas y produce un punto de ebullición más elevado. **11.23** (a) Una molécula debe contener átomos de H, unidos ya sea a átomos de N, O o F para participar en un enlace por puente de hidrógeno con moléculas similares. (b) CH_3NH_2 y CH_3OH . **11.25** (a) Al reemplazar un hidrógeno hidroxilo por un grupo CH_3 se elimina el enlace por puente de hidrógeno en esa parte de la molécula. Esto reduce la intensidad de las fuerzas intermoleculares y da pie a un punto de ebullición más bajo. (b) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ es una molécula más grande, más polarizable, con fuerzas de dispersión de London más intensas y por lo tanto con un punto de ebullición más elevado. **11.27**

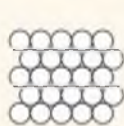
Propiedad física	H_2O	H_2S
Punto de ebullición normal, °C	100.00	-60.7
Punto de fusión normal, °C	0.00	-85.5

(a) De acuerdo con su tan elevado punto de fusión y su punto de ebullición normal, el H_2O tiene fuerzas intermoleculares más intensas. El H_2O tiene enlaces por puente de hidrógeno, mientras que el H_2S tiene fuerzas dipolo-dipolo. (b) El H_2S es tal vez un compuesto típico con menos espacio vacío en el sólido ordenado que en el líquido, por lo que el sólido es más denso que el líquido. En el caso del H_2O , incrementar al máximo el número de enlaces por puente de hidrógeno en cada molécula del sólido requiere más espacio vacío que en el líquido, y el sólido es menos denso. (c) El calor específico es la energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de sustancia en un grado Celsius. Los enlaces por puente de hidrógeno del agua es una interacción de atracción tan intensa que la energía necesaria para desestabilizarla y aumentar el movimiento molecular, es grande. **11.29** (a) Conforme aumenta la temperatura, aumenta el número de moléculas con energía cinética suficiente para superar las fuerzas de atracción intermoleculares, y la viscosidad y la tensión superficial disminuyen. (b) Las mismas fuerzas de atracción que ocasionan que las moléculas superficiales sean difíciles de separar (alta tensión superficial) ocasiona que las moléculas de otras partes de la muestra se resistan al movimiento entre una y otra (alta viscosidad). **11.31** (a) El CHBr_3 tiene una masa molar más grande, es más polarizable y tiene fuerzas de dispersión más intensas, por lo que la tensión superficial es mayor. (b) Conforme aumenta la temperatura, la viscosidad del aceite disminuye debido a que la energía cinética promedio de las moléculas aumenta. (c) Las fuerzas de adhesión entre el agua polar y la cera de automóvil no polar son débiles, de tal forma que la gran tensión superficial del agua da al líquido la forma con el área superficial más pequeña, una esfera. (d) Las fuerzas de adhesión entre el aceite no polar y la cera no polar son similares a las fuerzas de cohesión del aceite, por lo que las gotas de aceite se dispersan en el capó o cofre encerado. **11.33** (a) Fusión, endotérmica (b) evaporación, endotérmica (c) deposición, exotérmica (d) condensación, exotérmica **11.35** La fusión no necesita la separación de moléculas, por lo que el requerimiento energético es menor que para la evaporación, en donde las moléculas deben separarse. **11.37** 2.3×10^3 g de H_2O **11.39** (a) 24.0 kJ

(b) $5.57 \times 10^3 \text{ kJ}$ 11.41 (a) La presión crítica es la presión necesaria para ocasionar la licuefacción a la temperatura crítica. (b) Conforme aumenta la fuerza de atracción entre las moléculas, la temperatura crítica del compuesto aumenta. (c) Todos los gases de la tabla 11.5 pueden licuarse a la temperatura del nitrógeno líquido, dada la presión suficiente. 11.43 (a) Sin efecto (b) sin efecto (c) La presión de vapor disminuye con el aumento de las fuerzas de atracción intermoleculares, debido a que menos moléculas tienen la energía cinética suficiente para superar las fuerzas de atracción y escapar hacia la fase vapor. (d) La presión de vapor aumenta cuando aumenta la temperatura, ya que las energías cinéticas promedio de las moléculas aumenta. (e) La presión de vapor disminuye cuando aumenta la densidad, debido a que las fuerzas de atracción intermoleculares aumentan. 11.45 (a) $\text{CBr}_4 < \text{CHBr}_3 < \text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_4$. La tendencia es dominada por las fuerzas de dispersión, aun cuando cuatro de las moléculas sean polares. El orden de volatilidad creciente corresponde al orden de presión de vapor creciente, masa molar decreciente e intensidad decreciente de las fuerzas de dispersión. (b) El punto de ebullición aumenta conforme la intensidad de las fuerzas intermoleculares aumenta; éste es el orden de volatilidad decreciente y el orden inverso del inciso (a). $\text{CH}_4 < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{CHBr}_3 < \text{CBr}_4$ 11.47 (a) La temperatura del agua en las dos cacerolas es la misma. (b) La presión de vapor no depende del volumen ni del área superficial del líquido. A la misma temperatura, las presiones de vapor del agua en los dos recipientes son las mismas. 11.49 (a) Aproximadamente 48°C (b) aproximadamente 340 torr (c) aproximadamente 16°C (d) aproximadamente 1000 torr 11.51 (a) El punto crítico es la temperatura y presión más allá de las cuales las fases gaseosa y líquida no se distinguen. (b) La línea que separa las fases gaseosa y líquida termina en el punto crítico, ya que en condiciones más allá de la temperatura y presión críticas, no hay diferencia entre un gas y un líquido. En términos experimentales un gas no puede licuarse a temperaturas más elevadas que la temperatura crítica, sin importar la presión. 11.53 (a) El $\text{H}_2\text{O(g)}$ se condensará en $\text{H}_2\text{O(l)}$ aproximadamente a 4 torr; a una presión mayor, tal vez 5 atm o algo así, el $\text{H}_2\text{O(s)}$ se fundirá para formar $\text{H}_2\text{O(l)}$. (b) A 100°C el agua está en fase vapor. Conforme se enfría, el vapor de agua se condensa en líquido aproximadamente a 82°C , la temperatura donde la presión de vapor del agua líquida es 0.50 atm. Si se enfría más da como resultado el congelamiento aproximadamente a 0°C . El punto de congelación del agua aumenta cuando disminuye la presión, por lo que a 0.50 atm la temperatura de congelación está ligeramente arriba de 0°C . 11.55



11.57

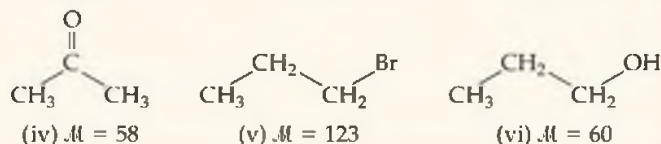
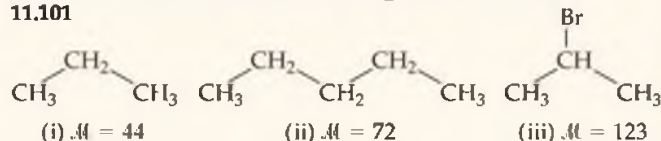


Cristalino



Amorfo

11.59 (a) SrTiO_3 (b) Cada átomo de Sr está coordinado con seis átomos de O, tres en esta celda unitaria y tres en celdas unitarias adyacentes. 11.61 (a) $r = 1.355 \text{ \AA}$ (b) densidad = 22.67 g/cm^3 11.63 Peso atómico = 55.8 g/mol 11.65 (a) $a = 4.70 \text{ \AA}$ (b) 2.69 g/cm^3 11.67 $a = 6.13 \text{ \AA}$ 11.69 (a) Las fuerzas intermoleculares (en realidad interpartículas) entre los átomos de Ar son fuerzas de dispersión. (b) El Ar sólido no es un sólido de red covalente. Los átomos de un sólido de red covalente están unidos por enlaces covalentes fuertes, mientras que los átomos del Ar(s) se mantienen en su lugar mediante fuerzas de dispersión débiles. 11.71 (a) Enlaces por puente de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London (b) enlaces químicos covalentes (c) enlaces iónicos (d) enlaces metálicos 11.73 En sólidos moleculares, fuerzas intermoleculares relativamente débiles unen las moléculas de la red, de tal forma que se necesita muy poca energía para afectar estas fuerzas. En los sólidos de red covalente, los enlaces covalentes unen a los átomos en una red extendida. Fundir o deformar un sólido de red covalente significa romper los enlaces covalentes, lo que requiere una gran cantidad de energía. 11.75 Debido a su muy alto punto de fusión y a sus propiedades como disolución conductora, el sólido debe ser iónico. 11.77 (a) Xe, mayor peso atómico, fuerzas de dispersión más intensas (b) SiO_2 , red covalente contra fuerzas de dispersión débiles (c) KBr, fuerzas iónicas fuertes contra fuerzas de dispersión débiles (d) C_6Cl_6 , ambos están influenciados por las fuerzas de dispersión, el C_6Cl_6 tiene la masa molar más grande 11.79 (a) Disminuye (b) aumenta (c) aumenta (d) aumenta (e) aumenta (f) aumenta (g) aumenta 11.83 Cuando un halógeno es sustituido por un H en la molécula de benceno, la masa molar, la polarizabilidad y la intensidad de las fuerzas de dispersión aumentan; el orden de masa molar creciente es el orden de puntos de ebullición crecientes para los tres primeros componentes. El $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ experimenta enlaces por puente de hidrógeno, la fuerza más intensa entre moléculas neutras, por lo que tiene el punto de ebullición más elevado. 11.88 (a) La evaporación es un proceso endotérmico. El calor requerido para evaporar el sudor es absorbido de su cuerpo, ayudándolo a mantenerlo frío. (b) La bomba de vacío reduce la presión de la atmósfera sobre el agua hasta que la presión atmosférica es igual a la presión de vapor del agua y el agua hierve. La ebullición es un proceso endotérmico y la temperatura desciende si el sistema no es capaz de absorber lo suficientemente rápido el calor del entorno. Conforme disminuye la temperatura del agua, ésta se congela. 11.92 La gran diferencia en los puntos de fusión se debe a las muy distintas fuerzas que imponen orden atómico en el estado sólido. Se necesita mucha más energía cinética para afectar los enlaces metálicos deslocalizados del oro que para superar las relativamente débiles fuerzas de dispersión de London en el Xe. 11.95 La difracción, el fenómeno que nos permite medir las distancias interatómicas en los cristales, es más efectiva cuando la longitud de onda de la luz es similar o más pequeña que el tamaño del objeto haciendo la difracción. Los tamaños de los átomos están en el orden de $1\text{-}10 \text{ \AA}$, y las longitudes de onda de los rayos x también están en este intervalo. La luz visible, $400\text{-}700 \text{ nm}$ o $4000\text{-}7000 \text{ \AA}$, es demasiado grande para ser difractada efectivamente por los átomos (electrones) de los cristales. 11.98 16 átomos de Al, 8 átomos de Mg, 32 átomos de O 11.101



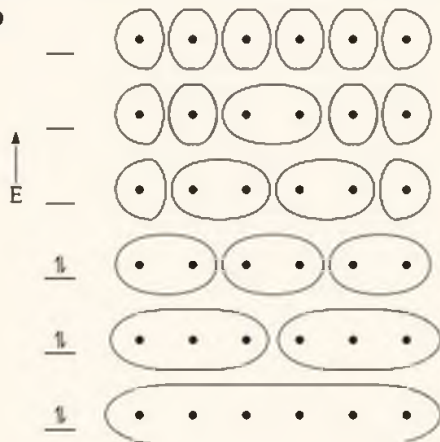
(a) Masa molar: los compuestos (i) e (ii) tienen estructuras similares parecidas a cilindros. La cadena más larga en (ii) origina una masa molar más grande, fuerzas de dispersión de London más intensas y un calor de vaporización más elevado. (b) Forma molecular: los compuestos (iii) y (v) tienen la misma fórmula química y la misma masa molar, pero diferentes formas moleculares. La forma más cilíndrica de (v) genera más contacto entre las moléculas, fuerzas de dispersión más intensas y un calor de vaporización más elevado. (c) Polaridad molecular: el compuesto (iv) tiene una masa molar menor que la de (ii) pero un calor de vaporización más elevado, lo cual se debe a la presencia de fuerzas dipolo-dipolo. (d) Interacciones por puente de hidrógeno: las moléculas (v) y (vi) tienen estructuras similares. Aun cuando (v) tiene una masa molar mayor y fuerzas de dispersión más intensas, los enlaces por puente de hidrógeno ocasionan que (vi) tenga el calor de vaporización más elevado. 11.105 $P(\text{vapor de benceno}) = 98.6 \text{ torr}$.

Capítulo 12

12.1 La estructura de banda del material A es la de un metal.

12.3 El polímero (a), con regiones ordenadas, es más denso que el polímero ramificado (b). Las regiones ordenadas del polímero (a) también indican que tiene fuerzas intermoleculares más intensas y un punto de ebullición más alto que el polímero (b). 12.5 (a) La molécula (i), con un extremo $C \equiv C$, es el único monómero mostrado capaz de formar un polímero por adición. (b) La molécula (iii) contiene tanto un grupo carboxilo como uno amino; puede "condensarse" con monómeros similares para formar un polímero y NH_3 . (c) La molécula (ii), con un grupo $-CN$ una cadena de 5 C en forma de varilla y un anillo plano tipo benceno, tiene tanto fuerzas de dispersión como dipolo-dipolo que son capaces de estimular el orden de largo alcance necesario para formar un cristal líquido. 12.7 (a) Semiconductor (b) aislante (c) semiconductor (d) metal

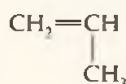
12.9



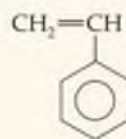
(a) Seis AOs requieren seis MOs (b) Cero nodos en el orbital de más baja energía (c) Cinco nodos en el orbital de más alta energía (d) Dos nodos en el HOMO (e) Tres nodos en el LUMO.

12.11 (a) Falso. Los semiconductores tienen un espacio de banda más pequeño; conducen algo de electricidad, mientras que los aislantes no lo hacen. (b) Verdadero. Los dopantes crean más electrones o más "huecos", y ambos aumentan la conductividad del semiconductor. (c) Verdadero. Los metales conducen la electricidad debido a que los electrones deslocalizados en la red proporcionan un mecanismo para que la carga se mueva. (d) Verdadero. Los óxidos metálicos son sustancias iónicas que en esencia tienen electrones localizados. Esta barrera a la movilidad de carga los vuelve aislantes. 12.13 (a) CdS (b) GaN (c) GaAs 12.15 Ge o Si (el Ge se acerca más al Ga en cuanto a radio atómico de enlace) 12.17 Como material semiconductor para circuitos integrados, el silicio tiene las ven-

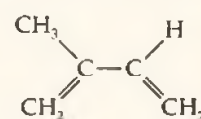
tajas de que es abundante, económico y no tóxico; puede ser altamente purificado; y se presenta en enormes cristales casi perfectos. 12.19 Por lo regular, el aislante dióxido de silicio, SiO_2 , es el material de una compuerta MOSFET. El material de la siguiente generación es el nitruro de silicio, Si_3N_4 , o una mezcla de SiO_2 y Si_3N_4 . 12.21 (a) Un fotón de 1.1 eV corresponde a una longitud de onda de $1.1 \times 10^{-6} \text{ m}$. (b) De acuerdo con la figura, el Si puede absorber una parte de la luz visible que proviene del sol. 12.23 $\lambda = 560 \text{ nm}$ 12.25 El espacio de banda es de aproximadamente 1.85 eV, lo que corresponde a una longitud de onda de 672 nm. 12.27 Los cerámicos no se reciclan con facilidad debido a sus puntos de fusión tan altos y a sus estructuras iónicas rígidas o de redes covalentes. 12.29 Se necesitan partículas muy pequeñas con forma y tamaño uniforme para producir un objeto cerámico muy resistente mediante sinterización. Durante el calentamiento para iniciar las reacciones de condensación, entre más uniforme es el tamaño de las partículas y más grande el área superficial del sólido, se forman más enlaces y el objeto cerámico es más fuerte. 12.31 Los cerámicos son MgO , Ca , $ZrBr_2$, Al_2O_3 y TaC . El criterio es una combinación de fórmula química (con las características de enlace correspondientes) y los valores de Knoop. Los cerámicos son sólidos iónicos o de red covalente con valores de dureza bastante grandes. La dureza por sí sola no es un criterio suficiente para clasificarlos como cerámicos. Un metal, Cr, se encuentra a la mitad del rango de dureza de los materiales cerámicos. Las características de enlace así como la dureza deben considerarse para clasificar los materiales como cerámicos. 12.33 Un material superconductor no presenta resistencia al flujo de corriente eléctrica. Los materiales superconductores podrían transmitir electricidad con mucho más eficiencia que los conductores actuales. 12.35 La súbita caída de la resistividad del $MgBr_2$ cerca de los 39 K representa la temperatura de transición superconductora, T_c . 12.37 El fenómeno en el que los superconductores excluyen todos los campos magnéticos de sus volúmenes se conoce como efecto Meisner. Puede utilizarse para que los trenes se eleven en el aire, haciendo que las vías o las ruedas del tren sean de un material magnético, y las otras de un material superconductor, con el superconductor enfriado por debajo de su temperatura de transición. Es más práctico y, por lo tanto, más probable que las ruedas del tren se fabriquen con el material superconductor y se enfríen. 12.39 Los monómeros son moléculas pequeñas con baja masa molecular que se juntan para formar polímeros. Los tres monómeros que mencionamos en este capítulo son



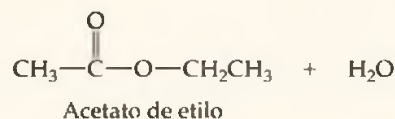
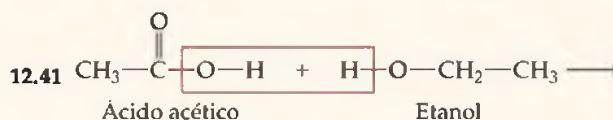
Propileno
(propeno)



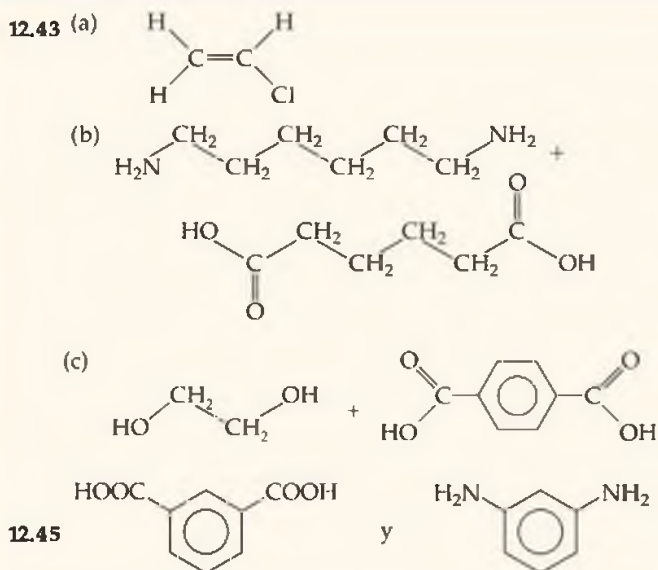
Estireno
(fenileteno)



Isopreno
(2-metil-1,3-butadieno)

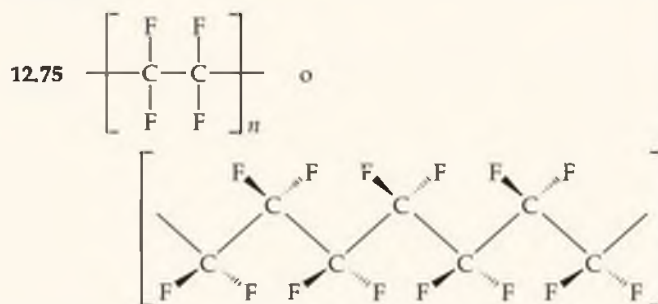


Si un ácido dicarboxílico y un dialcohol se combinan, existe el potencial para la propagación de la cadena polimérica en ambos extremos de ambos monómeros.



12.47 La flexibilidad de las cadenas moleculares ocasiona la flexibilidad del polímero completo. La flexibilidad se mejora mediante características moleculares que inhiben el orden, como la ramificación, y se disminuye mediante características que favorecen el orden, como el entrecruzamiento y la densidad de electrones π deslocalizados. El entrecruzamiento, es decir, la formación de enlaces químicos entre las cadenas poliméricas, reduce la flexibilidad de las cadenas moleculares, incrementa la dureza del material y disminuye la reactividad química del polímero. 12.49 La función del polímero determina si una masa molecular elevada y un grado alto de cristalinidad son propiedades adecuadas. Si el polímero va a utilizarse como una envoltura o fibra flexible, la rigidez que se debe a la masa molecular elevada no es una propiedad adecuada. 12.51 ¿El neopreno es biocompatible?, ¿ocasiona reacciones inflamatorias?, ¿cumple con los requerimientos físicos de un cable flexible?, ¿será resistente a la degradación y mantendrá su elasticidad?, ¿puede prepararse de forma suficientemente pura para que pueda clasificarse como de grado médico? 12.53 Los materiales actuales para injertos vasculares no pueden revestirse con células como las de la arteria original. El cuerpo detecta el injerto como un "extraño" y las plaquetas se adhieren a las superficies internas, ocasionando coágulos. Las superficies internas de los implantes vasculares futuros necesitan incluir un recubrimiento de células que no atraigan plaquetas. 12.55 Para que las células cutáneas en un medio de cultivo se desarrollen y formen piel sintética debe estar presente una matriz mecánica que mantenga a las células en contacto unas con otras. La matriz debe ser fuerte, biocompatible y biodegradable. Probablemente tenga grupos funcionales polares que formen enlaces por puente de hidrógeno con biomoléculas de las células del tejido. 12.57 Tanto un líquido ordinario como la fase líquido-cristalina nemática son fluidos; se convierten directamente en la fase sólida al enfriarse. La fase nemática es nebulosa y más viscosa que un líquido ordinario. Cuando se calienta, la fase nemática se convierte en un líquido ordinario. 12.59 En el estado sólido, la orientación relativa de las moléculas está fija y se repite en las tres dimensiones. Cuando una sustancia cambia a la fase líquido-cristalina nemática, las moléculas permanecen alineadas en una dimensión; el movimiento de traslación está permitido, pero el movimiento de rotación está restringido. La transformación a la fase líquido isotrópica destruye el orden unidimensional, lo que da como resultado un movimiento de traslación y rotación libre. 12.61 La presencia de grupos polares o pares de electrones no enlazados origina interacciones relativamente fuertes dipolo-dipolo entre las moléculas.

Estas son una parte importante de las fuerzas de orientación necesarias para la formación de un cristal líquido. 12.63 En la fase nemática existe un orden unidimensional, mientras que en una fase esméctica existe un orden bidimensional. En una fase esméctica las direcciones largas de las moléculas y sus extremos están alineados. 12.65 Una fase nemática está compuesta por láminas de moléculas alineadas a todo lo largo, sin orden adicional dentro de la lámina o entre las láminas. Una fase colestérica también contiene este tipo de láminas, pero con cierto orden entre ellas. 12.67 Si un sólido tiene dimensiones nanoescales de 1-10 nm, puede que no haya átomos suficientes contribuyendo con orbitales atómicos para producir bandas de energía continua de orbitales moleculares. 12.69 (a) Falso. Conforme disminuye el tamaño de una partícula, el espacio de banda aumenta. (b) Falso. Conforme disminuye el tamaño de una partícula, la longitud de onda disminuye. 12.71 2.47×10^5 átomos de Au. 12.73 Los semiconductores tienen una diferencia en energía, el espacio de banda, entre una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. Cuando un semiconductor se calienta, más electrones tienen la energía suficiente para saltar el espacio de banda y la conductividad aumenta. Los metales tienen una banda de energía continua parcialmente llena. Al calentar un metal se incrementa la energía cinética promedio, incluyendo la energía de vibración, de los átomos metálicos. Una energía de vibración elevada de los átomos da como resultado imperfecciones en la red y discontinuidades en la banda de energía. Esto crea barreras para la deslocalización de electrones y reduce la conductividad del metal.



El teflón™ se forma mediante la polimerización por adición. 12.79 A la temperatura en la que una sustancia cambia de la fase sólida a la líquida-cristalina, se ha suministrado la energía cinética suficiente para superar casi todo el orden de largo alcance del sólido. Se necesita un aumento muy pequeño en la temperatura para superar las fuerzas de alineación restantes y producir un líquido isotrópico. 12.83 $\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{TiSi}_2(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$. Como material cerámico, el TiSi_2 tendrá una estructura de red tridimensional parecida a la del Si. En la superficie de la película delgada habrá átomos de Ti y Si con valencias incompletas que se enlazarán químicamente con los átomos de Si en la superficie del sustrato. Este tipo de enlace no sería posible con una película delgada de Cu. 12.84 (a) $\Delta H = -82 \text{ kJ/mol}$ (b) $\Delta H = -14 \text{ kJ/mol}$ (de cualquier reactivo) (c) $\Delta H = 0 \text{ kJ}$ 12.87 (a) $x = 0.22$ (b) Tanto el Hg como el Cu tienen más de un estado de oxidación estable. Si iones distintos de la red sólida tienen cargas diferentes, la carga promedio es un valor que no es entero. El Ca y el Ba son estables sólo en el estado de oxidación +2 y es improbable que tengan una carga promedio no entera. (c) El Ba^{2+} es el más grande; el Cu^{2+} es el más pequeño.

Capítulo 13

13.1 La interacción ion-disolvente debe ser mayor en el caso del Li^+ . El radio iónico más pequeño del Li^+ significa que las interacciones ion-dipolo con las moléculas de

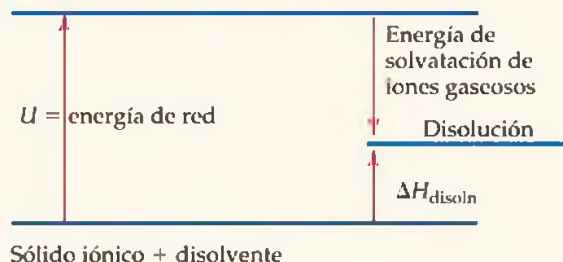
agua son más fuertes. 13.5 El diagrama (b) es la mejor representación de una disolución saturada. Hay algo de sólido no disuelto con partículas que están más juntas y ordenadas, en contacto con una disolución que contiene partículas de soluto, separadas y en movimiento. Se ha disuelto todo el soluto posible y queda algo del sólido no disuelto en contacto con la disolución saturada. 13.9 (a) Sí, la molaridad cambia con un cambio de temperatura. La molaridad se define como moles de soluto por unidad de volumen de disolución. Un cambio de temperatura cambia el volumen y la molaridad de la disolución. No, la molalidad no cambia con el cambio de temperatura. La molalidad se define como moles de soluto por kilogramo de disolvente. La temperatura no afecta a la masa ni a los moles. 13.13 Si la magnitud de ΔH_3 es pequeña con respecto a la magnitud de ΔH_1 , el ΔH_{disoln} será grande y endotérmico (energéticamente desfavorable) y no se disolverá mucho soluto. 13.15 (a) Dispersión (b) enlaces por puente de hidrógeno (c) ion-dipolo (d) dipolo-dipolo 13.17 (a) ΔH_1 (b) ΔH_3 13.19 (a) Debido a que el soluto y el disolvente experimentan fuerzas de dispersión de London muy similares, la energía necesaria para separarlos en forma individual y la energía liberada cuando se mezclan son casi iguales. $\Delta H_1 + \Delta H_2 \approx -\Delta H_3$. Por lo tanto, el ΔH_{disoln} es prácticamente cero. (b) Debido a que ninguna fuerza intermolecular intensa evita que las moléculas se mezclen, lo hacen de manera espontánea gracias al aumento en la aleatoriedad. 13.21 (a) Sobresaturada (b) Agregar un cristal semilla. Un cristal semilla proporciona un núcleo de moléculas prealineadas, de tal forma que es más sencillo ordenar las partículas disueltas (cristalización). 13.23 (a) Insaturada (b) saturada (c) saturada (d) insaturada 13.25 Los líquidos agua y glicerol forman mezclas homogéneas (disoluciones) sin importar las cantidades relativas de los dos componentes. Los grupos $-\text{OH}$ del glicerol facilitan los enlaces por puente de hidrógeno fuertes de forma similar a como sucede con el agua; sustancias similares disuelven sustancias similares. 13.27 (a) Las interacciones de dispersión entre cadenas no polares de $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}-$ dominan las propiedades del ácido esteárico, lo que ocasiona que éste sea más soluble en el CCl_4 no polar. (b) El dioxano puede actuar como un aceptor de enlaces por puentes de hidrógeno, por lo que será más soluble en agua que el ciclohexano. 13.29 (a) El CCl_4 es más soluble debido a que las fuerzas de dispersión entre moléculas no polares de CCl_4 son parecidas a las fuerzas de dispersión del hexano. (b) El C_6H_6 es un hidrocarburo no polar y será más soluble en el hexano no polar que tiene similitudes con él. (c) La larga cadena del hidrocarburo en forma de varilla de ácido octanoico forma interacciones de dispersión fuertes y ocasiona que sea más soluble en hexano. 13.31 (a) Se necesita un recipiente sellado para mantener una presión parcial de $\text{CO}_2(\text{g})$ mayor que 1 atm superior a la de la bebida. (b) Debido a que la solubilidad de los gases aumenta cuando disminuye la temperatura, algo de $\text{CO}_2(\text{g})$ quedará disuelto en la bebida si se mantiene fría. 13.33 $S_{\text{He}} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, $S_{\text{N}_2} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 13.35 (a) 2.15% Na_2SO_4 en masa (b) 3.15 ppm Ag 13.37 (a) $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0427$ (b) 7.35% CH_3OH en masa (c) 2.48 m CH_3OH 13.39 (a) $1.46 \times 10^{-2} \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ (b) 1.12 M $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (c) 0.350 M HNO_3 13.41 (a) 4.70 m C_6H_6 (b) 0.235 m NaCl 13.43 (a) 43.01% H_2SO_4 en masa (b) $X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.122$ (c) 7.69 m H_2SO_4 (d) 5.827 M H_2SO_4 13.45 (a) $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.227$ (b) 7.16 m CH_3OH (c) 4.58 M CH_3OH 13.47 (a) 0.150 mol SrBr₂ (b) 1.56×10^{-2} mol KCl (c) 4.44×10^{-2} mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 13.49 (a) Pesar 1.3 g de KBr, disolverlos en agua, diluir agitando hasta 0.75 L. (b) Pesar 2.62 g de KBr, disolverlos en 122.38 g de H_2O para preparar exactamente 125 g de disolución 0.180 m. (c) Pesar 244 g de KBr y disolverlos en suficiente H_2O para formar 1.85 L de disolución. (d) Pesar 10.1 g de KBr, disolverlo en una pequeña cantidad de agua y diluir hasta formar 0.568 L. 13.51 71% HNO_3 en masa 13.53 (a) 3.82 m Zn (b) 26.8 M Zn

13.55 $1.8 \times 10^{-3} \text{ M CO}_2$ 13.57 Disminución del punto de congelación, $\Delta T_f = K_f(m)$; elevación del punto de ebullición, $\Delta T_b = K_b(m)$; presión osmótica, $\pi = MRT$; disminución de la presión de vapor, $P_A = X_A P_A^\circ$ 13.59 (a) La sacarosa tiene una masa molar mayor que la glucosa, por lo que la disolución de sacarosa contendrá menos partículas y tendrá una presión de vapor mayor. 13.61 (a) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 186.4 \text{ torr}$ (b) 78.9 g de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ 13.61 (a) $X_{\text{Et}} = 0.2812$ (b) $P_{\text{disoln}} = 238 \text{ torr}$ (c) X_{Et} en el vapor = 0.472 13.65 (a) Debido a que el NaCl es un electrolito fuerte, un mol de NaCl produce el doble de partículas disueltas que un mol del soluto molecular $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. La elevación del punto de ebullición está directamente relacionada con los moles totales de partículas disueltas, por lo que NaCl 0.10 m tiene el punto de ebullición más elevado. (b) 0.10 m NaCl: $\Delta T_b = 0.101^\circ\text{C}$, $T_b = 100.1^\circ\text{C}$; 0.10 m $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: $\Delta T_b = 0.051^\circ\text{C}$, $T_b = 100.1^\circ\text{C}$ (c) Las interacciones entre los iones en disolución dan como resultado un comportamiento no ideal. 13.67 0.050 m LiBr < 0.120 m glucosa < 0.050 m $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 13.69 (a) $T_f = -115.0^\circ\text{C}$, $T_b = 78.7^\circ\text{C}$ (b) $T_f = -67.3^\circ\text{C}$, $T_b = 64.2^\circ\text{C}$ (c) $T_f = -0.604^\circ\text{C}$, $T_b = 100.2^\circ\text{C}$ 13.71 167 g $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 13.73 $\pi = 0.0168 \text{ atm} = 12.7 \text{ torr}$ 13.75 La masa molar experimental de la adrenalina es $1.8 \times 10^2 \text{ g}$. La estructura muestra una fórmula molecular de $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$ con una masa molar de 183 g. Los dos valores coinciden en dos cifras significativas, la precisión del experimento. 13.77 Masa molar de la lisozima = $1.39 \times 10^4 \text{ g}$ 13.79 (a) $i = 2.76$ (b) Entre más concentrada está la disolución, mayor el apareamiento de iones y menor el valor medido de i . 13.81 (a) En el estado gaseoso, las partículas están muy separadas y las fuerzas de atracción intermolecular son pequeñas. Cuando dos gases se combinan, todos los términos de la ecuación 13.1 son prácticamente cero y la mezcla siempre es homogénea. (b) Para determinar si la dispersión de Faraday es una disolución verdadera o un coloide, incida un haz de luz sobre ella. Si la luz se dispersa, se trata de un coloide. 13.83 (a) Hidrofóbico (b) hidrofílico (c) hidrofóbico (d) hidrofóbico (pero estabilizado por cargas adsorbidas). 13.85 Cuando se agregan electrolitos a una suspensión de proteínas, los iones disueltos forman pares iónicos con las cargas superficiales de la proteína y las neutraliza de forma efectiva. La capacidad de las proteínas para crear interacciones ion-dipolo con el agua es reducida y el coloide se separa en una capa de proteína y una capa de agua. 13.87 La periferia de la molécula del BHT está formada prácticamente por grupos de tipo hidrocarburo, como el $-\text{CH}_3$. En cambio, el único grupo $-\text{OH}$ está dentro y quizá tiene poco que ver con el mejoramiento de la solubilidad en agua. Por lo tanto, es más probable que el BHT sea soluble en el hidrocarburo no polar hexano, C_6H_{14} , que en el agua la cual es polar. 13.90 (a) $k_{\text{Rn}} = 7.27 \times 10^{-3} \text{ mol/L-atm}$ (b) $P_{\text{Rn}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ atm}$; $S_{\text{Rn}} = 8.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 13.93 (a) 2.69 m LiBr (b) $X_{\text{LiBr}} = 0.0994$ (c) 81.1% LiBr en masa 13.96 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.808$; 0.273 mol iones; 0.136 mol NaCl 13.99 (a) -0.6°C (b) -0.4°C 13.102 (a) $X_{\text{KSCN}} = 0.110$; 6.86 m KSCN; 5.02 M KSCN (b) En esta disolución hay 4.12 moles de KSCN, 8.24 moles de iones y 33.3 moles de H_2O , o cerca de 4 moléculas de agua por cada ion. Esto representa muy pocas moléculas de agua para hidratar por completo a los aniones y cationes de la disolución. Para una disolución tan concentrada, esperamos un apareamiento importante de iones, ya que los iones no están rodeados y separados en su totalidad por moléculas de H_2O . El número efectivo de partículas será menor que lo indicado por m y M , por lo que las propiedades coligativas observadas serán muy diferentes de lo predicho por las fórmulas de disoluciones ideales. 13.104 (a) CF_4 , $1.7 \times 10^{-4} \text{ m}$; CClF_3 , $9 \times 10^{-4} \text{ m}$; CCl_2F_2 , $2.3 \times 10^{-2} \text{ m}$; CHClF_2 , $3.5 \times 10^{-2} \text{ m}$ (b) La molalidad y la molaridad son numéricamente similares cuando los kilogramos de disolvente y los litros de la disolución son casi iguales. Esto es cierto cuando las disoluciones están diluidas y cuando la densidad del disol-

vente es casi 1 g/mL, como en este ejercicio. (c) El agua es un disolvente polar; la solubilidad de los solutos aumenta conforme aumenta su polaridad. El CF_4 no polar tiene la solubilidad más baja y el fluorocarbono más polar, CHClF_2 , tiene la mayor solubilidad en H_2O (d) La constante de la ley de Henry para el CHClF_2 es $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L-atm}$. Este valor es mayor que la constante de la ley de Henry para el $\text{N}_2(\text{g})$ debido a que el $\text{N}_2(\text{g})$ es no polar y tiene una masa molecular más baja que el CHClF_2 .

13.108

(a) catión (g) + anión (g) + disolvente



(b) La energía de red (U) está relacionada de manera inversa con la distancia entre los iones, por lo que las sales con grandes cationes como el $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ tienen energías de red menores que las sales con cationes sencillos como el Na^+ . Además, los grupos $-\text{CH}_3$ del catión grande son capaces de interacciones de dispersión con los grupos no polares de las moléculas del disolvente, lo que da como resultado una energía de solvatación más negativa de los iones gaseosos. En general, en el caso de las sales con cationes grandes, la energía de red es más pequeña (menos positiva), la energía de solvatación de los iones gaseosos es más negativa, y el ΔH_{disoln} es menos endotérmico. Estas sales son más solubles en disolventes polares no acuosos. 13.111 El proceso es espontáneo sin cambio importante alguno de entalpía, por lo que sospechamos que hay un aumento en la entropía. En general, las disoluciones diluidas del mismo soluto tienen una entropía mayor que las concentradas, debido a que las partículas de soluto tienen más libertad para moverse en la disolución. En el caso limitante en que la disolución más diluida es disolvente puro, sin duda hay un aumento en la entropía conforme la disolución concentrada se diluye. En la figura 13.23 puede haber una disminución en la entropía conforme la disolución diluida pierde disolvente, pero esto es más que una compensación por el aumento de entropía que acompaña a la dilución. Hay un aumento neto de entropía.

Capítulo 14

14.1 (a) Un producto (b) La velocidad promedio de reacción es mayor entre los puntos 1 y 2 debido a que aparecen primero en la reacción cuando las concentraciones de los reactivos son mayores. 14.4 El recipiente (1) tiene la velocidad inicial más rápida, sólo ligeramente más rápida que el recipiente (2). 14.6 (a) La vida media es de 15 min. (b) Después de cuatro periodos de vida media, queda 1/16 de reactivo. 14.10 Hay un intermediario, B, y dos estados de transición, $\text{A} \rightarrow \text{B}$ y $\text{B} \rightarrow \text{C}$. La etapa $\text{B} \rightarrow \text{C}$ es más rápida y la reacción general es exotérmica. 14.13 (a) La velocidad de reacción es el cambio en la cantidad de productos o reactivos en un periodo dado. (b) Las velocidades dependen de la concentración de los reactivos, área superficial de los reactivos, temperatura y presencia de catalizadores. (c) La estequiometría de la reacción (relación de moles de reactivos y productos) debe ser conocida para relacionar la velocidad de desaparición de los reactivos con la velocidad de aparición de los productos.

14.15

Tiempo (min)	Mol A	(a) Mol B	[A] (mol/L)	$\Delta[A]$ (mol/L)	(b) Velocidad (M/s)
0	0.065	0.000	0.65		
10	0.051	0.014	0.51	-0.14	2.3×10^{-4}
20	0.042	0.023	0.42	-0.09	1.5×10^{-4}
30	0.036	0.029	0.36	-0.06	1.0×10^{-4}
40	0.031	0.034	0.31	-0.05	0.8×10^{-4}

(c) $\Delta[B]_{\text{prom}}/\Delta t = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

14.17 (a)

Tiempo (s)	Intervalo de tiempo (s)	Concentración (M)	ΔM	Velocidad (M/s)
0		0.0165		
2,000	2,000	0.0110	-0.0055	28×10^{-7}
5,000	3,000	0.00591	-0.0051	17×10^{-7}
8,000	3,000	0.00314	-0.00277	9.23×10^{-7}
12,000	4,000	0.00137	-0.00177	4.43×10^{-7}
15,000	3,000	0.00074	-0.00063	2.1×10^{-7}

(b) A partir de las pendientes de las tangentes en la gráfica, las velocidades son $12 \times 10^{-7} \text{ M/s}$ a 5000 s, $5.8 \times 10^{-7} \text{ M/s}$ a 8000 s.

14.19 (a) $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t = \Delta[\text{H}_2]/\Delta t = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t$

(b) $-\frac{1}{2}\Delta[\text{N}_2\text{O}]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[\text{N}_2]/\Delta t = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t$

(c) $-\Delta[\text{N}_2]/\Delta t = -\frac{1}{3}\Delta[\text{H}_2]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$

14.21 (a) $-\Delta[\text{O}_2]/\Delta t = 0.43 \text{ mol/s}$; $\Delta[\text{H}_2\text{O}]/\Delta t = 0.85 \text{ mol/s}$

(b) La P_{total} disminuye en 12 torr/min 14.23 (a) Si [A] se duplica, no hay cambio en la velocidad o en la constante de velocidad. La velocidad general permanece sin cambio debido a que [A] no aparece en la ley de velocidad; la constante de velocidad sólo cambia con un cambio en la temperatura.

(b) La reacción es de orden cero con respecto a A, de segundo orden con respecto a B y de segundo orden general. (c) Las unidades de $k = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 14.25 (a) Velocidad = $k[\text{N}_2\text{O}_5]$

(b) Velocidad = $1.16 \times 10^{-4} \text{ M/s}$ (c) Cuando la concentración de N_2O_5 se duplica, la velocidad de la reacción se duplica.

14.27 (a, b) $k = 1.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (c) Si $[\text{OH}^-]$ se triplica, la velocidad se triplica. 14.29 (a) Velocidad = $k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]$

(b) $k = 60 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (c) Velocidad = $6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$

14.31 (a) Velocidad = $k[\text{BF}_3][\text{NH}_3]$ (b) La reacción es de segundo orden general. (c) $k_{\text{prom}} = 3.41 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$

(d) 0.170 M/s 14.33 (a) Velocidad = $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$

(b) $k_{\text{prom}} = 1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$ (c) $\frac{1}{2}\Delta[\text{NOBr}]/\Delta t = -\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t$

(d) $-\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t = 8.4 \text{ M/s}$ 14.35 (a) $[\text{A}]_0$ es la concentración molar del reactivo A al tiempo 0. $[\text{A}]_t$ es la concentración molar del reactivo A al tiempo t . $t_{1/2}$ es el tiempo requerido para reducir $[\text{A}]_0$ en un factor de 2. k es la constante de velocidad de una reacción específica. (b) Una gráfica de $\ln[\text{A}]$ contra tiempo arroja una línea recta en el caso de una reacción de primer orden.

14.37 (a) $k = 3.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (b) $t_{1/2} = 3.2 \times 10^4 \text{ s}$ 14.39 (a) $P = 20 \text{ torr}$ (b) $t = 51 \text{ s}$ 14.41 Al graficar $\ln P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ contra tiempo, $k = -\text{pendiente} = 2.19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

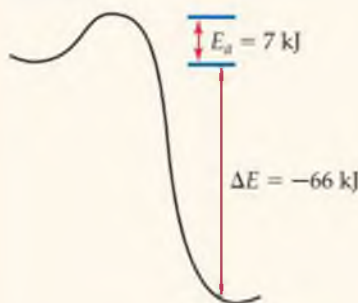
14.43 (a) La gráfica de $1/[\text{A}]$ contra tiempo es lineal, por lo que la reacción es de segundo orden con respecto a [A]. (b) $k = 0.040 \text{ M}^{-1} \text{min}^{-1}$

(c) $t_{1/2} = 38 \text{ min}$ 14.45 (a) La gráfica de $1/[\text{NO}_2]$ contra tiempo es lineal, por lo que la reacción es de segundo orden con respecto al NO_2 . (b) $k = \text{pendiente} = 10 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$

14.47 (a) La energía de la colisión y la orientación de las moléculas cuando colisionan determinan si una reacción ocurrirá. (b) A una temperatura más elevada, hay más colisiones totales y cada colisión es más vigorosa.

14.49 $f = 4.94 \times 10^{-2}$. A 400 K aproximadamente 1 de cada 20 moléculas tiene esta energía cinética.

14.51 (a)



(b) E_a (inversa) = 73 kJ 14.53 La reacción (b) es la más rápida y la reacción (c) es la más lenta. 14.55 (a) $k = 1.1 \text{ s}^{-1}$

(b) $k = 13 \text{ s}^{-1}$ 14.57 Una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ tiene un pendiente de -5.71×10^3 ; $E_a = -R(\text{pendiente}) = 47.5 \text{ kJ/mol}$.

14.59 La reacción ocurrirá 88 veces más rápido a 50 °C, suponiendo concentraciones iniciales iguales. 14.61 (a) Una

reacción elemental es un proceso que ocurre en un solo evento; el orden está dado por los coeficientes de la ecuación balanceada que corresponde a la reacción. (b) Una reacción elemental

unimolecular involucra sólo una molécula reactiva; una reacción elemental bimolecular involucra dos moléculas reactivas.

(c) Un mecanismo de reacción es una serie de reacciones elementales que describe cómo ocurre una reacción general y explica la ley de velocidad que se determina experimentalmente. 14.63 (a) Unimolecular, velocidad = $k[\text{Cl}_2]$

(b) bimolecular, velocidad = $k[\text{OCl}][\text{H}_2\text{O}]$ (c) bimolecular, velocidad = $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$ 14.65 (a) Dos intermediarios, B y C.

(b) tres estados de transición (c) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ es más rápida. (d) endotérmica 14.67 (a) $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ICl}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$

(b) El HI es el intermediario. (c) primera etapa:

velocidad = $k_1[\text{H}_2][\text{ICl}]$, segunda etapa: velocidad = $k_2[\text{HI}][\text{ICl}]$ (d) Si la primera etapa es lenta, la ley de velocidad observada es velocidad = $k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ 14.69 (a) Velocidad = $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$ (b) La segunda etapa debe ser lenta con respecto a la primera. 14.71 (a) Un catalizador aumenta la velocidad

de reacción disminuyendo la energía de activación, E_a , o aumentando el factor de frecuencia, A . (b) Un catalizador

homogéneo está en la misma fase que los reactivos, mientras que uno heterogéneo se encuentra en una fase diferente.

14.73 (a) Multiplicar por 2 los coeficientes de la primera reacción y sumarlas. (b) El $\text{NO}_2(\text{g})$ es un catalizador debido a que se consume y después se reproduce en la secuencia de la reacción. (c) Éste es un catalizador homogéneo. 14.75 (a) El

uso de soportes químicos estables hace posible la obtención de grandes áreas superficiales por unidad de masa del catalizador de metal precioso, debido a que el metal puede ser depositado en una capa muy delgada, incluso molecular, sobre la superficie del soporte. (b) A mayor área superficial del catalizador, más sitios de reacción y mayor la velocidad de la reacción catalizada. 14.77 Para colocar dos átomos de D en un solo

carbono es necesario que uno de los enlaces ya existentes $\text{C}-\text{H}$ del etileno se rompa mientras la molécula es adsorbida, de tal forma que el átomo de H se vaya como un átomo adsorbido y se reemplace por un átomo de D. Esto requiere una

energía de activación mayor que simplemente adsorber C_2H_4 y agregar un átomo de D a cada carbono. 14.79 (a) Los orga-

nismos vivos funcionan de manera eficiente en un intervalo muy estrecho de temperatura; la función de las enzimas como catalizadores homogéneos que aceleran las reacciones

deseables, sin calentamiento y efectos colaterales indeseables, es crucial para los sistemas biológicos. (b) catalasa:

$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; nitrogenasa: $\text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ (fijación de nitrógeno) 14.81 (a) La reacción catalizada es

aproximadamente 10,000,000 veces más rápida a 25 °C.

(b) La reacción catalizada es aproximadamente 180,000 veces más rápida a 125 °C. 14.83 Una ecuación balanceada muestra la carga neta general de una reacción química. La mayoría de las reacciones ocurren como una serie de etapas. La ley de

velocidad contiene sólo a aquellos reactivos que forman el complejo activado (etapa de transición) de la etapa determi-

nante de la velocidad. Si una reacción ocurre en una sola etapa elemental, la ley de velocidad puede escribirse directamente

a partir de la ecuación balanceada de la etapa. 14.86 (a) Velocidad = $k[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$ (b) $k = 8.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

(c) velocidad = $5.4 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ 14.89 (a) $t_{1/2} = 9.9 \times 10^2 \text{ s}$ (b) $k = 2.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 14.92 (a) $1.08 \times 10^{-4} \text{ M}$

(b) $k = 4.91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (c) $t_{1/2} = 1.41 \times 10^3 \text{ s} = 23.5 \text{ min}$ (d) $t = 3.67 \times 10^3 \text{ s} = 61.1 \text{ min}$ 14.95 Una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ es lineal con una pendiente = -1.751×10^4 .

$E_a = -(\text{pendiente})R = 1.5 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$. 14.99 (a)

$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CHCl}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{CCl}_4(\text{g})$ (b) $\text{Cl}(\text{g})$, $\text{CCl}_3(\text{g})$

(c) reacción 1, unimolecular; reacción 2, bimolecular; reacción

3, bimolecular (d) Reacción 2, la etapa lenta, es la que

determina la velocidad. (e) Velocidad = $k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$

14.101 Enzima: anhidrasa carbónica; sustrato: ácido carbónico

(H_2CO_3); número de recambio: 1×10^7 moléculas/s.

14.104 presión parcial del $\text{O}_2 = 0.402 \text{ atm}$ 14.106 (a) Utilizar un manómetro de extremo abierto, un reloj, una regla y un

baño a temperatura constante. Llene el matraz con $\text{HCl}(\text{ac})$ y lea la altura del Hg en ambos brazos del manómetro. Añada

rápidamente $\text{Zn}(\text{s})$ al matraz y registre el tiempo = 0 cuando el $\text{Zn}(\text{s})$ entre en contacto con el ácido. Registre la altura del Hg en uno de los brazos del manómetro en intervalos de tiempo

adecuados, como 5s. Calcule la presión de $\text{H}_2(\text{g})$ en cada tiempo. Como $P = (n/V)RT$, $\Delta P/\Delta t$ a temperatura constante es una

medición aceptable de la velocidad de reacción. (b) Mantenga la cantidad de la constante $\text{Zn}(\text{s})$ y varíe la concentración de $\text{HCl}(\text{ac})$ para determinar el orden de reacción con respecto al

H^+ y el Cl^- . Mantenga la concentración de la constante $\text{HCl}(\text{ac})$ y varíe la cantidad de $\text{Zn}(\text{s})$ para determinar el orden con

respecto al $\text{Zn}(\text{s})$. Combine esta información para escribir la ley de velocidad. (c) $-\Delta[\text{H}^+]/\Delta t = 2\Delta[\text{H}_2]/\Delta t$; la velocidad de

desaparición de H^+ es dos veces la velocidad de aparición de $\text{H}_2(\text{g})$. $[\text{H}_2] = P/RT$ (d) Cambiando la temperatura del baño que se encontraba a temperatura constante, mida los datos de

velocidad a varias temperaturas y calcule la constante de velocidad k a estas temperaturas. Grafique $\ln k$ contra $1/T$; la

pendiente de la línea es $-E_a/R$. (e) Mida los datos de velocidad a temperatura constante, la concentración de HCl y la masa de $\text{Zn}(\text{s})$ variando solamente la forma del $\text{Zn}(\text{s})$. Compare la

velocidad de reacción en el caso de las tiras de metal y los gránulos. 14.109 Los cambios en la temperatura modifican

la energía cinética de los diversos grupos en la enzima y su tendencia a formar asociaciones intermoleculares o liberarse de

ellos. A temperaturas superiores a la temperatura de actividad máxima, se imparte la energía cinética suficiente para que la

estructura tridimensional de la enzima sea destruida. Éste es el proceso de desnaturalización. En el modelo de llave y

cerradura de acción enzimática, el sitio activo es la ubicación específica en la enzima donde ocurre la reacción. La geometría

precisa del sitio activo acomoda y activa al sustrato. Cuando se desnaturaliza a una enzima, su actividad se destruye debido a

que el sitio activo ha colapsado.

Capítulo 15

15.1 $k_f > k_r$ (b) La constante de equilibrio es mayor que 1.

15.4 (a) $\text{A}_2 + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$ (b) $K_c = [\text{A}_2\text{B}]/[\text{A}_2][\text{B}]$ (c) $\Delta n = -1$

(d) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ 15.6 (a) La mezcla (ii) está en equilibrio.

(b) La mezcla (i) avanza hacia los reactivos; la mezcla (iii)

avanza hacia los productos. 15.9 La K_c disminuye cuando

T aumenta, por lo que la reacción es exotérmica.

15.11 (a) $K_p = K_c = 0.12$ (b) Debido a que $k_f < k_r$, para que

las dos velocidades sean iguales, $[\text{A}]$ debe ser mayor que $[\text{B}]$,

y la presión parcial de A es mayor que la presión parcial de B.

15.13 (a) $K_c = [\text{N}_2\text{O}][\text{NO}_2]/[\text{NO}]^3$; homogénea
 (b) $K_c = [\text{CS}_2][\text{H}_2]/[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2$; homogénea
 (c) $K_c = [\text{CO}]/[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; heterogénea (d) $K_c = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}]$; homogénea (e) $K_c = [\text{Ag}^+][\text{Zn}^{2+}]$; heterogénea
 15.15 (a) Principalmente reactivos (b) principalmente productos 15.17 $K_p = 1.0 \times 10^{-3}$ 15.19 (a) $K_c = 77$
 (b) El equilibrio favorece al NO y al Br_2 a esta temperatura.
 15.21 (a) $K_p = 0.541$ (b) $K_p = 3.42$ (c) $K_c = 281$
 15.23 $K_c = 0.14$ 15.25 (a) $K_p = P_{\text{O}_2}$ (b) La concentración molar, es decir la relación de moles de una sustancia con respecto al volumen ocupado por la sustancia, es una constante en el caso de los sólidos y líquidos puros.
 15.27 $K_c = 0.0184$ 15.29 $K_p = 51$ 15.31 (a) $[\text{H}_2] = 0.012 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 0.019 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.138 \text{ M}$ (b) $K_c = 653.7 = 7 \times 10^2$
 15.33 (a) $P_{\text{CO}_2} = 4.10 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 2.05 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.28 \text{ atm}$
 (b) $P_{\text{CO}_2} = 3.87 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1.82 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.51 \text{ atm}$
 (c) $K_p = 0.11$ 15.35 (a) Un cociente de reacción es el resultado de un conjunto general de concentraciones mientras que la constante de equilibrio requiere concentraciones de equilibrio. (b) hacia la derecha
 (c) Las concentraciones utilizadas para calcular Q deben ser concentraciones de equilibrio. 15.37 (a) $Q = 1.1 \times 10^{-8}$, la reacción procederá hacia la izquierda. (b) $Q = 5.5 \times 10^{-12}$, la reacción procederá hacia la derecha. (c) $Q = 2.2 \times 10^{-10}$, la mezcla está en equilibrio. 15.39 $P_{\text{Cl}_2} = 4.96 \text{ atm}$
 15.41 (a) $[\text{Br}_2] = 0.00767 \text{ M}$, $[\text{Br}] = 0.00282 \text{ M}$, 0.0451 g Br(g)
 (b) $[\text{H}_2] = 0.014 \text{ M}$, $[\text{I}_2] = 0.00859 \text{ M}$, $[\text{HI}] = 0.081 \text{ M}$, 21 g HI
 15.43 $[\text{NO}] = 0.002 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = 0.099 \text{ M}$
 15.45 La presión de equilibrio del $\text{Br}_2(\text{g})$ es 0.416 atm .
 15.47 (a) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ (b) Se necesita un poco más de 2.0 g de CaSO_4 para tener un poco de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ no disuelto en equilibrio con 3.0 L de disolución saturada. 15.49 $[\text{IBr}] = 0.447 \text{ M}$, $[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 0.0267 \text{ M}$
 15.51 (a) El equilibrio se desplaza hacia la derecha (b) disminuye el valor de K (c) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (d) no hay efecto (e) no hay efecto (f) el equilibrio se desplaza hacia la derecha 15.53 (a) No hay efecto (b) no hay efecto (c) aumenta la constante de equilibrio (d) no hay efecto 15.55 (a) $\Delta H^\circ = -155.7 \text{ kJ}$
 (b) La reacción es exotérmica, por lo que la constante de equilibrio disminuirá con un aumento de temperatura.
 (c) El Δn no es igual a cero, por lo que un cambio en el volumen a temperatura constante afectará la fracción de productos en la mezcla de equilibrio. 15.57 (a) $K_c = K_p = 1.5 \times 10^{-39}$ (b) En el equilibrio, los reactivos son mucho más abundantes que los productos.
 15.60 $K_c = 0.71$ 15.63 (a) $P_i = 1.14 \text{ atm}$ (b) $K_p = 1.7$
 15.66 (a) $K_c = 7.0 \times 10^{-5}$ (b) $[\text{PH}_3] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$
 15.69 (a) $Q = 1.7$; $Q > K_p$; la reacción se desplazará hacia la izquierda. (b) $Q = 1.7$; $Q > K_p$; la reacción se desplazará hacia la izquierda. (c) $Q = 5.8 \times 10^{-3}$; $Q < K_p$; la reacción se desplazará hacia la derecha. 15.73 El valor máximo de Q es 4.1 , el cual es menor que K_p ; ocurrirá una reducción.
 15.76 $P_{\text{H}_2} = P_i = 1.48 \text{ atm}$; $P_{\text{HI}} = 10.22 \text{ atm}$
 15.79 Lo que dice la patente es falso. Un catalizador no altera la posición de equilibrio de un sistema, sólo la velocidad a la que se acerca a la condición de equilibrio.
 15.80 En el equilibrio, $[\text{H}_2\text{IO}_4^-] = 0.0024 \text{ M}$
 15.83 (a) En el equilibrio, las reacciones directa e inversa ocurren a la misma velocidad. (b) Los reactivos son favorecidos en el equilibrio. (c) Un catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa.
 (d) La relación de las constantes de velocidad permanece sin cambios. (e) El valor de K aumentará con un aumento de temperatura. 15.86 A 850°C , $K_p = 14.1$; a 950°C , $K_p = 73.8$; a 1050°C , $K_p = 2.7 \times 10^2$; a 1200°C , $K_p = 1.7 \times 10^3$. Debido a que K aumenta cuando aumenta la temperatura, la reacción es endotérmica.

Capítulo 16

16.1 (a) El HX, el donador de H^+ es el ácido de Brønsted-Lowry. El NH_3 , el aceptor de H^+ es la base de Brønsted-Lowry.
 (b) HX, el aceptor de pares de electrones, es el ácido de Lewis. El NH_3 , el donador de pares de electrones, es la base de Lewis.
 16.3 (a) El HY es un ácido fuerte. No hay moléculas neutras de HY en disolución, sólo cationes H^+ y aniones Y^- . (b) El HX tiene el valor más pequeño de K_a . Tiene más moléculas ácidas neutras y menos iones. (c) El HX tiene menos H^+ y el pH más elevado. 16.6 (a) El orden de intensidad básica es el orden inverso de intensidad de acidez; el diagrama del ácido con más H^+ libres tiene la base conjugada más débil Y^- . El orden creciente de basicidad es: $\text{Y}^- < \text{Z}^- < \text{X}^-$. (b) La base más fuerte, X^- , tiene el valor K_b más grande. 16.9 (a) Ambas moléculas son oxiácidos; el átomo de H ionizable está unido al O. La molécula de la derecha es un ácido carboxílico; el H ionizable es parte de un grupo carboxilo. (b) Al aumentar la electronegatividad de X aumenta la fuerza de ambos ácidos. Conforme X se vuelve más electronegativo y atrae más densidad electrónica, el enlace O—H se vuelve más débil, más polar y es más propenso a ser ionizado. Un grupo X electronegativo también estabiliza la base conjugada amónica, lo que ocasiona que el equilibrio de ionización favorezca los productos y que el valor de K_a aumente. 16.13 Las disoluciones de HCl y H_2SO_4 conducen la electricidad, tienen sabor agrio, ponen rojo al papel tornasol (son ácidos), neutralizan las disoluciones básicas y reaccionan con metales activos para formar $\text{H}_2(\text{g})$. Las disoluciones de HCl y H_2SO_4 tienen estas propiedades en común debido a que ambos compuestos son ácidos fuertes. Es decir, ambos se ionizan por completo en H_2O para formar $\text{H}^+(\text{ac})$ y un anión (el HSO_4^- no se ioniza por completo, pero la primera etapa de la ionización del H_2SO_4 se completa). La presencia de iones permite que las disoluciones conduzcan la electricidad; la presencia de $\text{H}^+(\text{ac})$ en exceso de $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ explica las demás propiedades mencionadas.
 16.15 (a) La definición de Arrhenius de un ácido está limitada a las disoluciones acuosas; la definición de Brønsted-Lowry aplica a cualquier estado físico. (b) El HCl es el ácido de Brønsted-Lowry; el NH_3 es la base de Brønsted-Lowry.
 16.17 (a) (i) IO_3^- (ii) NH_3 (b) (i) OH^- (ii) H_3PO_4
 16.19

Ácido	+	Base	$\rightleftharpoons$	Ácido conjugado	+	Base conjugada
(a) $\text{NH}_4^+(\text{ac})$		$\text{CN}^-(\text{ac})$		$\text{HCN}(\text{ac})$		$\text{NH}_3(\text{ac})$
(b) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{ac})$		$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{ac})$		$\text{OH}^-(\text{ac})$
(c) $\text{HCOOH}(\text{ac})$		$\text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$		$\text{HPO}_4^{2-}(\text{ac})$		$\text{HCOO}^-(\text{ac})$

16.21 (a)

Ácido: $\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$;
 Base: $\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$

(b) El $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ es el ácido conjugado del HC_2O_4^- . El $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es la base conjugada del HC_2O_4^- . 16.23 (a) CH_3COO^- , base débil; CH_3COOH , ácido débil (b) HCO_3^- , base débil; H_2CO_3 , ácido débil (c) O_2^- , base fuerte; OH^- , base fuerte (d) Cl^- , base insignificante; HCl, ácido fuerte (e) NH_3 , base débil; NH_4^+ , ácido débil 16.25 (a) HBr. Éste es uno de los siete ácidos fuertes. (b) F^- . El HCl es un ácido más fuerte que el HF, por lo que el F^- es la base conjugada más fuerte.

16.27 (a) $\text{OH}^-(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, el equilibrio tiende a la derecha.
 (b) $\text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac})$, el equilibrio tiende a la derecha.
 (c) $\text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, el equilibrio tiende a la izquierda.

16.29 (a) La autoionización es la ionización de una molécula neutra en un anión y un catión. La expresión de equilibrio para la autoionización del agua es $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$.
 (b) El agua pura es un mal conductor de electricidad debido a que contiene muy pocos iones. (c) Si una disolución es ácida, contiene más H^+ que OH^- . 16.31 (a) $[\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-11} \text{ M}$,

básica (b) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-6} M$, ácida (c) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8} M$, básica 16.33 $[H^+] = [OH^-] = 3.5 \times 10^{-8} M$ 16.35 (a) La $[H^+]$ cambia en un factor de 100. (b) La $[H^+]$ cambia en un factor de 3.2 16.37 (a) La $[H^+]$ disminuye, el pH aumenta (b) El pH se encuentra entre 3 y 4. Por cálculo, $pH = 3.2$; la disolución es ácida. (c) Un $pH = 5.2$ se encuentra entre un pH de 5 y un pH de 6, más cerca de 5. Una buena estimación es $7 \times 10^{-6} M H^+$ y $3 \times 10^{-9} M OH^-$. Por cálculo, $[H^+] = 6 \times 10^{-6} M$ y $[OH^-] = 2 \times 10^{-9} M$.

16.39

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácida o básica
$7.5 \times 10^{-3} M$	$1.3 \times 10^{-12} M$	2.12	11.88	ácida
$2.8 \times 10^{-5} M$	$3.6 \times 10^{-10} M$	4.56	9.44	ácida
$5.6 \times 10^{-9} M$	$1.8 \times 10^{-6} M$	8.25	5.75	básica
$5.0 \times 10^{-9} M$	$2.0 \times 10^{-6} M$	8.30	5.70	básica

16.41 $[H^+] = 4.0 \times 10^{-8} M$, $[OH^-] = 6.0 \times 10^{-7} M$, $pOH = 6.22$ 16.43 (a) Un ácido fuerte se ioniza por completo en disolución acuosa. (b) $[H^+] = 0.500 M$ (c) HCl, HBr, HI 16.45 (a) $[H^+] = 8.5 \times 10^{-3} M$, $pH = 2.07$ (b) $[H^+] = 0.0419 M$, $pH = 1.377$ (c) $[H^+] = 0.0250 M$, $pH = 1.602$ (d) $[H^+] = 0.167 M$, $pH = 0.778$ 16.47 (a) $[OH^-] = 3.0 \times 10^{-3} M$, $pH = 11.48$ (b) $[OH^-] = 0.3758 M$, $pH = 13.5750$ (c) $[OH^-] = 8.75 \times 10^{-5} M$, $pH = 9.942$ (d) $[OH^-] = 0.17 M$, $pH = 13.23$ 16.49 $3.2 \times 10^{-3} M NaOH$ 16.51 (a) $HBrO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + BrO_2^-(ac)$, $K_a = [H^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$; $HBrO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + BrO_2^-(ac)$, $K_a = [H_3O^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$ (b) $C_2H_5COOH(ac) \rightleftharpoons H^+ + C_2H_5COO^-(ac)$, $K_a = [H^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$, $C_2H_5COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + C_2H_5COO^-(ac)$, $K_a = [H_3O^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$ 16.53 $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$ 16.55 $[H^+] = [ClCH_2COO^-] = 0.0110 M$, $[ClCH_2COOH] = 0.089 M$, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ 16.57 $0.089 M CH_3COOH$ 16.59 $[H^+] = [C_6H_5COO^-] = 1.8 \times 10^{-3} M$, $[C_6H_5COOH] = 0.048 M$ 16.61 (a) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-3} M$, $pH = 2.95$ (b) $[H^+] = 1.7 \times 10^{-4} M$, $pH = 3.76$ (c) $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-5} M$, $pH = 9.15$ 16.63 $[H^+] = 2.0 \times 10^{-2} M$, $pH = 1.71$ 16.65 (a) $[H^+] = 2.8 \times 10^{-3} M$, 0.69% ionización (b) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-3} M$, 1.4% ionización (c) $[H^+] = 8.7 \times 10^{-4} M$, 2.2% ionización 16.67 $HX(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + X^-(ac)$; $K_a = [H^+][X^-]/[HX]$. Suponga que el porcentaje de ácido que se ioniza es pequeño. Sea $[H^+] = [X^-] = y$, $K_a = y^2/[HX]$; $y = K_a^{1/2}[HX]^{1/2}$. Porcentaje de ionización = $y/[HX] \times 100$. Despejando y , el porcentaje de ionización = $100 K_a^{1/2}[HX]^{1/2}/[HX]$ o $100 K_a^{1/2}/[HX]^{1/2}$. Es decir, el porcentaje de ionización varía de forma inversa a la raíz cuadrada de la concentración de HX . 16.69 $[H^+] = 5.72 \times 10^{-3} M$, $pH = 2.24$, $[C_6H_5O_3^{3-}] = 1.2 \times 10^{-9} M$. La aproximación de que la primera ionización es menor que el 5% de la concentración total de ácido no es válida; la ecuación cuadrática debe resolverse. La $[H^+]$ producida a partir de la segunda y tercera ionizaciones es pequeña con respecto a la presente de la primera etapa; la segunda y tercera ionizaciones pueden ignorarse cuando se calcula la $[H^+]$ y el pH. 16.71 Todas las bases de Brønsted-Lowry contienen al menos un par de electrones no compartido (solitario) para atraer al H^+ .

16.73 (a) $(CH_3)_2NH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = [(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]/[(CH_3)_2NH]$ (b) $CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = [HCO_3^-][OH^-]/[CO_3^{2-}]$ (c) $HCOO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(ac) + OH^-(ac)$ $K_b = [HCOOH][OH^-]/[HCOO^-]$ 16.75 A partir de la fórmula cuadrática, $[OH^-] = 6.6 \times 10^{-3} M$, $pH = 11.82$. 16.77 (a) $[C_{10}H_{15}ON] = 0.033 M$, $[C_{10}H_{15}ONH^+] = [OH^-] = 2.1 \times 10^{-3} M$ (b) $K_b = 1.4 \times 10^{-4}$

16.79 (a) Para un par ácido conjugado/base conjugada como el $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$, la K_b de la base conjugada siempre puede calcularse a partir de la K_a del ácido conjugado, por lo que no es necesaria una lista separada de valores de K_b . (b) $K_b = 7.7 \times 10^{-5}$ (c) El fenolato es una base más fuerte que el NH_3 . 16.81 (a) El ácido acético es más fuerte. (b) El ion hipoclorito es la base más fuerte. 16.83 (a) $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-3} M$, $pH = 11.15$ (b) $[OH^-] = 3.8 \times 10^{-3} M$, $pH = 11.58$ (c) $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-6} M$, $pH = 8.52$ 16.85 (a) Ácida (b) ácida (c) básica (d) neutra (e) ácida 16.87 La K_b del anión de la sal desconocida es 1.4×10^{-11} ; la K_a del ácido conjugado es 7.1×10^{-4} . El ácido conjugado es HF y la sal es NaF. 16.89 $[OH^-] = 5.0 \times 10^{-6} M$, $pH = 8.70$ 16.91 (a) Conforme aumenta la electronegatividad del átomo central (X), la fuerza del oxiácido aumenta. (b) Conforme aumenta el número de átomos de oxígeno no protonados en la molécula, la fuerza del oxiácido aumenta. 16.93 (a) El HNO_3 es un ácido más fuerte debido a que tiene un átomo de oxígeno adicional no protonado y por lo tanto un número de oxidación más alto en el N. (b) En el caso de los hidruros binarios, la fuerza del ácido aumenta al descender por una familia, por lo que el H_2S es un ácido más fuerte que el H_2O . (c) El H_2SO_4 es un ácido más fuerte debido a que el H^+ está mucho más estrechamente unido al anión HSO_4^- . (d) En el caso de los oxiácidos, a mayor electronegatividad del átomo central, mayor es la fuerza del ácido, por lo que el H_2SO_4 es el ácido más fuerte. (e) El CCl_3COOH es más fuerte debido a que los átomos electronegativos de Cl eliminan la densidad electrónica de otras partes de la molécula, lo que debilita el enlace $O-H$ y estabiliza la base conjugada aniónica. Ambos efectos favorecen el aumento en la ionización y la fuerza ácida. 16.95 (a) BrO^- (b) BrO^- (c) HPO_4^{2-} 16.97 (a) Verdadero (b) Falso. En una serie de ácidos que tienen el mismo átomo central, la fuerza ácida aumenta con el número de átomos de oxígeno no protonados enlazados al átomo central. (c) Falso. El H_2Te es un ácido más fuerte que el H_2S debido a que el enlace $H-Te$ es más largo, más débil y se ioniza con más facilidad que el enlace $H-S$. 16.99 Sí. La definición de Arrhenius de una base, un donador de $OH^-(ac)$ es la más limitada; la definición Brønsted, un aceptor de H^+ es más general; y la definición de Lewis, un donador de un par de electrones, es la más general. Cualquier sustancia que se ajuste a la definición limitada de Arrhenius se ajustará a las definiciones más amplias de Brønsted y Lewis. 16.101 (a) Ácido, $Fe(ClO_4)_3$ o Fe^{3+} ; base, H_2O (b) Ácido, H_2O ; base, CN^- (c) Ácido, BF_3 ; base, $(CH_3)_3N$ (d) Ácido, HIO ; base, NH_2^- 16.103 (a) Cu^{2+} , carga del catión más alta (b) Fe^{3+} , carga del catión más alta (c) Al^{3+} , radio del catión más pequeño, misma carga 16.105 (a) La K_w es la constante de equilibrio para la reacción de dos moléculas de agua para formar un ion hidronio y un ion hidróxido. (b) La K_a es la constante de equilibrio para la reacción de cualquier ácido, neutro o iónico, con agua para formar un ion hidronio y la base conjugada del ácido. (c) El pOH es el logaritmo negativo de la concentración del ion hidróxido; el pOH disminuye cuando la concentración del ion hidróxido aumenta. (d) El pK_b es el logaritmo negativo de la K_b ; el pK_b aumenta cuando la fuerza de la base disminuye. 16.108 $K = 3.3 \times 10^7$ 16.111 (a) En el caso de las disoluciones con concentraciones iguales, el ácido más débil tendrá una $[H^+]$ más baja y un pH más elevado. (b) El ácido con $K_a = 8 \times 10^{-5}$ es el ácido más débil, por lo que tiene el pH más elevado. (c) La base con el $pK_b = 4.5$ es la base más fuerte, tiene la $[OH^-]$ más grande y la $[H^+]$ más pequeña, por lo que tiene el pH más elevado. 16.113 $K_a = 1.4 \times 10^{-5}$ 16.117 $[H^+] = 0.010 M$, $[H_2PO_4^-] = 0.010 M$, $[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} M$, $[PO_4^{3-}] = 2.6 \times 10^{-18} M$ 16.121 $6.0 \times 10^{13} H^+$ iones 16.124 (a) De acuerdo con la precisión de los datos reportados, el pH del agua de lluvia de hace 40 años era 5.4, lo que no es diferente del pH actual. Con cifras

significativas adicionales, $[H^+] = 3.61 \times 10^{-6} M$, $pH = 5.443$
 (b) Una cubeta de 20.0 L con lluvia actual contiene 0.02 L
 (con cifras significativas adicionales, 0.0200 L) de CO_2 disuelto.
 16.127 [cocaina] = $2.93 \times 10^{-3} M$, $[OH^-] = 3.4 \times 10^{-6} M$,
 $K_b = 3.9 \times 10^{-9}$ 16.129 (a) $K(i) = 5.6 \times 10^3$, $K(ii) = 10$
 (b) Tanto (i) como (ii) tienen una $K > 1$, por lo que podrían
 escribirse con una flecha sencilla.

Capítulo 17

17.1 El cuadro de en medio tiene el pH más alto. Para cantidades
 iguales de ácido HX, a mayor cantidad de la base conjugada X^- ,
 menor cantidad de H^+ y pH más elevado. 17.4 (a) Dibujo 3
 (b) Dibujo 1 (c) Dibujo 2 17.7 (a) La curva roja corresponde a la
 disolución ácida más concentrada. (b) En la curva de titulación
 de un ácido débil, $pH = pK_a$ en el volumen que se encuentra a
 la mitad de la trayectoria hacia el punto de equivalencia. En este
 volumen, la curva roja tiene el pK_a más pequeño y la K_a más
 grande. 17.10 (a) El diagrama de la derecha (b) el diagrama de
 la izquierda (c) el diagrama central 17.13 (a) El grado de ioni-
 zación de un electrolito débil disminuye cuando se le añade un
 electrolito fuerte que contiene un ion en común con el electrolito
 débil. (b) $NaNO_2$ 17.15 (a) $[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} M$, $pH = 4.73$
 (b) $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-5} M$, $pH = 9.68$ (c) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-5} M$,
 $pH = 4.87$ 17.17 (a) 4.5% de ionización (b) 0.018% de ioni-
 zación 17.19 En una mezcla de CH_3COOH y CH_3COONa ,
 el CH_3COOH reacciona con la base añadida y el CH_3COO^- se
 combina con el ácido añadido, y la $[H^+]$ queda relativamente
 sin cambio. Aunque el HCl y el Cl^- son un par conjugado
 ácido-base, el Cl^- no tiende a combinarse con el ácido añadido
 para formar HCl no disociado. Cualquier ácido añadido
 simplemente aumenta la $[H^+]$ en una mezcla HCl—NaCl.
 17.21 (a) $pH = 3.82$ (b) $pH = 3.96$ 17.23 (a) $pH = 4.60$
 (b) $Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow$
 $CH_3COOH(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac)$ (c) $CH_3COOH(ac) +$
 $Na^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) + Na^+(ac)$
 17.25 0.18 mol NaBrO 17.27 (a) $pH = 4.86$ (b) $pH = 5.0$
 (c) $pH = 4.71$ 17.29 (a) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 11$
 (b) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 5.4$ 17.31 360 mL de 0.10 M
 $HCOONa$, 640 mL de 0.10 M $HCOOH$ 17.33 (a) La curva B
 (b) el pH en el punto de equivalencia aproximado de la curva
 A = 8.0, el pH en el punto de equivalencia aproximado de la
 curva B = 7.0 (c) Para volúmenes iguales de A y B, la concen-
 tración del ácido B es mayor, ya que necesita un volumen
 más grande de base para alcanzar el punto de equivalencia.
 17.35 (a) Por arriba de un pH de 7 (b) debajo de un pH de 7
 (c) un pH de 7 17.37 (a) HX es más débil. Entre más elevado
 es el pH en el punto de equivalencia, la base conjugada (X^-) es
 más fuerte y más débil el ácido conjugado HX. (b) La fenolfta-
 leína, la cual cambia de color en un rango de pH de 8-10, es
 perfecta para HX y probablemente apropiada para HY.
 17.39 (a) 42.4 mL NaOH disoln (b) 35.0 mL NaOH disoln
 (c) 29.8 mL NaOH disoln 17.41 (a) $pH = 1.54$ (b) $pH = 3.30$
 (c) $pH = 7.00$ (d) $pH = 10.69$ (e) $pH = 12.74$
 17.43 (a) $pH = 2.78$ (b) $pH = 4.74$ (c) $pH = 6.58$ (d) $pH = 8.81$
 (e) $pH = 11.03$ (f) $pH = 12.42$ 17.45 (a) $pH = 7.00$
 (b) $[HONH_3^+] = 0.100 M$, $pH = 3.52$ (c) $[C_6H_5NH_3^+] =$
 $0.100 M$, $pH = 2.82$ 17.47 (a) La concentración de sólido
 no disuelto no aparece en la expresión del producto de
 solubilidad, debido a que es constante. (b) $K_{ps} = [Ag^+][I^-]$;
 $K_{ps} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$; $K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$; $K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2$;
 17.49 (a) $K_{ps} = 7.63 \times 10^{-9}$ (b) $K_{ps} = 2.7 \times 10^{-9}$ (c)
 $5.3 \times 10^{-4} mol Ba(IO_3)_2/L$ 17.51 $K_{ps} = 2.3 \times 10^{-9}$
 17.53 (a) $7.1 \times 10^{-7} mol AgBr/L$ (b) $1.7 \times 10^{-11} mol AgBr/L$
 (c) $5.0 \times 10^{-12} mol AgBr/L$ 17.55 (a) $1.4 \times 10^3 g Mn(OH)_2/L$
 (b) 0.014 g/L (c) $3.6 \times 10^{-7} g/L$ 17.57 Más soluble en ácido:
 (a) $ZnCO_3$ (b) ZnS (d) $AgCN$ (e) $Ba_3(PO_4)_2$
 17.59 $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-12} M$ 17.61 $K = K_{ps} \times K_f = 8 \times 10^4$
 17.63 (a) $Q < K_{ps}$; nada de $Ca(OH)_2$ precipita (b) $Q < K_{ps}$;

nada de Ag_2SO_4 precipita 17.65 $pH = 11.5$ 17.67 El AgI
 precipitará primero, en una $[I^-] = 4.2 \times 10^{-13} M$. 17.69 Los
 dos primeros experimentos eliminan los iones de los grupos
 1 y 2. (Figura 17.22). La ausencia de un precipitado de carbona-
 to insoluble en el filtrado del tercer experimento descarta a los
 iones del grupo 4. Los iones que podrían estar en la muestra
 son los del grupo 3, Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} o Mn^{2+} ,
 y los del grupo 5, NH_4^+ , Na^+ o K^+ . 17.71 (a) Vuelva ácida la
 disolución con HCl 0.5 M; saturela con H_2S . Precipitará CdS;
 el ZnS no precipitará. (b) Añada base en exceso; precipita
 $Fe(OH)_3(s)$, pero el Cr^{3+} forma el complejo soluble $Cr(OH)_4^-$.
 (c) Añada $(NH_4)_2HPO_4$; el Mg^{2+} precipita como $MgNH_4PO_4$;
 el K^+ permanece soluble. (d) Agregue 6 M HCl; precipite el
 Ag^+ como $AgCl(s)$; el Mn^{2+} permanece soluble. 17.73 (a) Se
 necesita una base para aumentar la $[PO_4^{3-}]$ para que el
 producto de solubilidad de los fosfatos del metal de interés
 sea excedido y las sales fosfato precipiten. (b) La K_{ps} de los
 cationes del grupo 3 es mucho más grande, y por lo tanto
 para exceder la K_{ps} se necesita una $[S^{2-}]$ más elevada.
 (c) Deben volver a disolverse en una disolución muy ácida.
 17.75 $pOH = pK_b + \lg([BH^+]/[B])$ 17.77 (a) $pH = 3.025$
 (b) $pH = 2.938$ (c) $pH = 12.862$ 17.80 (a) El pH de la disolu-
 ción amortiguadora A = pH de la disolución amortiguadora
 B = 3.74. En el caso de las disoluciones amortiguadoras que
 contienen los mismos componentes ácido y base conjugados,
 el pH se determina mediante la relación de concentraciones
 del ácido y base conjugadas. Las amortiguadoras A y B tienen
 la misma relación de concentraciones, de tal forma que sus
 valores de pH son iguales. (b) La capacidad amortiguadora
 se determina por medio de la cantidad absoluta disponible de
 componentes amortiguadores para absorber un ácido fuerte o
 una base fuerte. La disolución amortiguadora A tiene la mayor
 capacidad, debido a que contiene las concentraciones absolutas
 más elevadas de $HCOOH$ y $HCOO^-$. (c) Disolución amortigua-
 dora A: $pH = 3.74$, $\Delta pH = 0.00$; disolución amortiguadora B:
 $pH = 3.66$, $\Delta pH = -0.12$ (d) Disolución amortiguadora A:
 $pH = 3.74$, $\Delta pH = 0.00$; disolución amortiguadora B:
 $pH = 2.74$, $\Delta pH = -1.00$ (e) Los resultados de los incisos (c)
 y (d) son una confirmación cuantitativa de que la disolución
 amortiguadora A tiene una capacidad amortiguadora mucho
 mayor que la disolución amortiguadora B.
 17.82 (a) masa molar = 82.2 g/mol (b) $K_a = 3.8 \times 10^{-7}$
 17.85 (a) $[OH^-] = 4.23 \times 10^{-3} M$, $pH = 11.63$ (b) Se necesi-
 tarán 40.00 mL de HCl 0.100 M para alcanzar el primer punto
 de equivalencia; el HCO_3^- es la especie predominante en
 este punto. (c) Se necesitan 40.00 mL adicionales para formar
 H_2CO_3 , la especie predominante en el segundo punto de
 equivalencia. (d) $[H^+] = 1.2 \times 10^{-4} M$, $pH = 3.92$
 17.88 1.6 L de 1.0 M NaOH 17.91 (a) CdS (b) $BaCrO_4$ (c) $NiCO_3$
 (d) Ag_2SO_4 17.94 La solubilidad del $Mg(OH)_2$ en 0.50 M
 NH_4Cl es 0.057 mol/L 17.96 $[KMnO_4] = [MnO_4^-] = 0.11 M$
 17.99 $[OH^-] = 1.7 \times 10^{-11} M$, pH de la amortiguadora = 3.22
 17.102 (a) $H^+(ac) + HCOO^-(ac) \rightarrow HCOOH(ac)$
 (b) $K = 5.6 \times 10^3$ (c) $[Na^+] = [Cl^-] = 0.075 M$,
 $[H^+] = [HCOO^-] = 3.7 \times 10^{-3} M$, $[HCOOH] = 0.071 M$
 17.105 En estas condiciones, la concentración del anión es
 $1 \times 10^{-5} M$, el grado de ionización es del 0.3%, y el 99.7%
 de la aspirina está en la forma de moléculas neutras.
 17.108 $[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5.7 \times 10^{-4} M$, $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-7}$

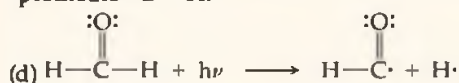
Capítulo 18

18.1 Un volumen mayor que 22.4 L (b) El gas ocupará más vo-
 lumen a 85 km que a 50 km. 18.3 La concentración de ozono
 varía con la altitud debido a que las condiciones favorables
 para la formación de ozono y desfavorables para su descom-
 posición varían con la altitud. Por arriba de los 60 km, hay
 muy pocas moléculas de O_2 . Por debajo de los 30 km, hay muy
 pocos átomos de O. Entre los 30 y 60 km, la concentración de
 O_3 varía de acuerdo con las concentraciones de O , O_2 y M^* .

18.5 El $\text{CO}_2(\text{g})$ se disuelve en agua de mar para formar $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$. El carbono es eliminado del océano como $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en la forma de conchas de mar, corales y otros carbonatos. Conforme se elimina el carbono, más $\text{CO}_2(\text{g})$ se disuelve para mantener el balance de los equilibrios complejos ácido-base y de precipitación. **18.7** El principio eje de la química verde es que los procesos deben diseñarse para disminuir al mínimo o eliminar disolventes y residuos, para generar residuos no tóxicos, para ser energéticamente eficientes, para utilizar materiales renovables y aprovechar los catalizadores que permiten el uso de los reactivos comunes y seguros.

18.9 (a) Su perfil de temperatura (b) troposfera, 0 a 12 km; estratosfera, 12 a 50 km; mesosfera, 50 a 85 km; termosfera, 85 a 110 km **18.11** La presión parcial del O_3 es 3.0×10^{-7} atm (2.2×10^{-4} torr). **18.13** 8.4×10^{16} moléculas de CO

18.15 570 nm **18.17** (a) La fotodisociación es la división de un enlace de tal forma que se producen dos especies neutras. La fotoionización es la absorción de un fotón con suficiente energía para expulsar un electrón, lo que produce un ion y el electrón expulsado. (b) La fotoionización del O_2 requiere 1205 kJ/mol. La fotodisociación sólo requiere 495 kJ/mol. A altitudes bajas, la radiación solar de longitud de onda corta y de alta energía ya fue absorbida. Debajo de los 90 km, la mayor concentración de O_2 y la disponibilidad de radiación de longitud de onda más larga ocasionan que el proceso de fotodisociación domine. **18.19** Un hidrofluorocarbono es un compuesto que contiene hidrógeno, flúor y carbono; contiene hidrógeno en lugar de cloro. Los HFCs son mucho menos dañinos que los CFC, debido a que la fotodisociación no produce átomos de Cl, los cuales catalizan la destrucción de la capa de ozono. **18.21** (a) Se necesita más energía para disociar el enlace C—F que el enlace C—Cl y no se divide fácilmente por medio de las longitudes de onda disponibles de la luz UV. (b) El cloro está presente en forma de átomos de cloro y moléculas de óxido de cloro, Cl y ClO, respectivamente. **18.23** (a) El metano, CH_4 , se produce por la descomposición de materia orgánica por parte de ciertos microorganismos; también escapa de los depósitos subterráneos de gas. (b) El SO_2 se libera a través de gases volcánicos y también se produce mediante la acción bacteriana sobre materia en descomposición vegetal y animal. (c) El óxido nítrico, NO, se produce por la oxidación de materia orgánica en descomposición y se forma en los relámpagos. (d) El CO es un posible producto de cierta materia vegetal en descomposición. **18.25** (a) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (b) El $\text{CaSO}_4(\text{s})$ sería mucho menos reactivo con una disolución ácida, debido a que requeriría una disolución demasiado ácida para desplazar al gran equilibrio hacia la derecha. $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{HSO}_4^-(\text{ac})$ **18.27** (a) Ultravioleta (b) 357 kJ/mol (c) La energía de enlace promedio C—H de la tabla 8.4 es 413 kJ/mol. La energía del enlace C—H en el CH_2O , 357 kJ/mol, es menor que la energía de enlace "promedio" C—H.



18.29 Las energías de entrada y salida están en diferentes regiones del espectro electromagnético. El CO_2 es transparente para la radiación visible entrante, pero absorbe radiación infrarroja saliente. **18.31** 0.099 M Na^+ **18.33** 4.361×10^5 g CaO **18.35** La presión mínima necesaria para iniciar la ósmosis inversa es mayor que 5.1 atm. **18.37** (a) $\text{CO}_2(\text{g})$, HCO_3^- , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- (b) $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{PH}_3(\text{g})$ **18.39** 2.5 g O_2 **18.41** $\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{ac})$ **18.43** 0.42 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0.18 mol Na_2CO_3 **18.45** $4 \text{FeSO}_4(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4 \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 4 \text{OH}^- + 4 \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$; $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{HCO}_3^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$

18.47 Entre menos etapas tiene un proceso, se genera menos desperdicio. Los procesos con menos etapas requieren menos energía en el sitio del proceso y para limpieza posterior o manejo de desechos. **18.49** (a) H_2O (b) Es mejor evitar los desechos que tratarlos. Producir tan poco desperdicio no tóxico como sea posible. Los procesos químicos deben ser eficientes. La materia prima debe ser renovable. **18.51** (a) La lluvia ácida es lluvia con una mayor $[\text{H}^+]$ y un pH más bajo de lo esperado. El H^+ adicional se produce por la disolución de óxidos de azufre y nitrógeno en las gotas de lluvia para formar ácido sulfúrico y nítrico. (b) Un gas invernadero como el CO_2 o H_2O absorbe radiación infrarroja o "calor" emitido desde la superficie terrestre y ayuda a mantener una temperatura relativamente constante en la superficie. Una elevación importante de los gases invernadero en la atmósfera podría ocasionar un aumento correspondiente en la temperatura promedio de la superficie y estimular un cambio climático global. (c) El esmog fotoquímico es una colección desagradable de contaminantes atmosféricos iniciada por la disociación fotoquímica del NO_2 para formar NO y átomos de O. Los principales componentes son $\text{NO}(\text{g})$, $\text{NO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{O}_3(\text{g})$, e hidrocarburos no quemados de la gasolina. (d) El desgaste de la capa de ozono es la pérdida de ozono estratosférico provocado por las reacciones entre el O_3 y el Cl. La insuficiencia de ozono estratosférico permite que la radiación ultravioleta dañina llegue a nuestro ecosistema.

18.56 (a) La fotodisociación del CBrF_3 para formar átomos de Br requiere menos energía que la producción de átomos de Cl y debe ocurrir con facilidad en la estratosfera. (b) $\text{CBrF}_3(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} \text{CF}_3(\text{g}) + \text{Br}(\text{g})$; $\text{Br}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{BrO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ **18.59** La formación de $\text{NO}(\text{g})$ es endotérmica, por lo que K aumenta cuando aumenta la temperatura. La oxidación de $\text{NO}(\text{g})$ a $\text{NO}_2(\text{g})$ es exotérmica por lo que el valor de K disminuye cuando aumenta la temperatura. **18.61** (a) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (b) $2 \text{CH}_4(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (c) 9.5 L de aire seco **18.63** La mayor parte de los 390 watts/m² irradiados desde la superficie terrestre se encuentra en la región infrarroja del espectro. Los gases invernadero absorben mucha de esta radiación, la cual calienta la atmósfera cercana a la superficie terrestre y hace que el planeta sea habitable. **18.64** 7.1×10^8 m² **18.67** Debido a que el NO tiene un electrón impar, como el Cl(g), podría actuar como un catalizador para la descomposición del ozono estratosférico. Esto llevaría a un aumento en la cantidad de radiación ultravioleta dañina que llega a la tropósfera. En la tropósfera el NO se oxida en NO_2 por medio del O_2 . En el agua disolvente, el NO_2 se desproporciona en $\text{NO}_3^-(\text{ac})$ y $\text{NO}(\text{g})$. Con el tiempo el NO de la tropósfera se convertirá en NO_3^- , el cual a su vez se incorpora al suelo. **18.69** (a) $P_{\text{NO}_2} = 1.4 \times 10^{-5}$ torr (b) 2×10^{19} NO_2 moléculas **18.72** (a) $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \longrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{O}}-\text{H}$ (b) 258 nm (c) La reacción general es $\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{O}_2(\text{g})$. El $\text{OH}(\text{g})$ es el catalizador en la reacción general, ya que se consume y luego se vuelve a producir. **18.75** (a) La energía necesaria es 9.8×10^3 kJ/gal H_2O . (b) El costo energético es \$0.23/gal H_2O . (c) 18% del costo total es energía. **18.78** (a) velocidad = $k[\text{O}_3][\text{H}]$ (b) $k_{\text{prom}} = 1.13 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **18.81** 2×10^6 kg H_2SO_4

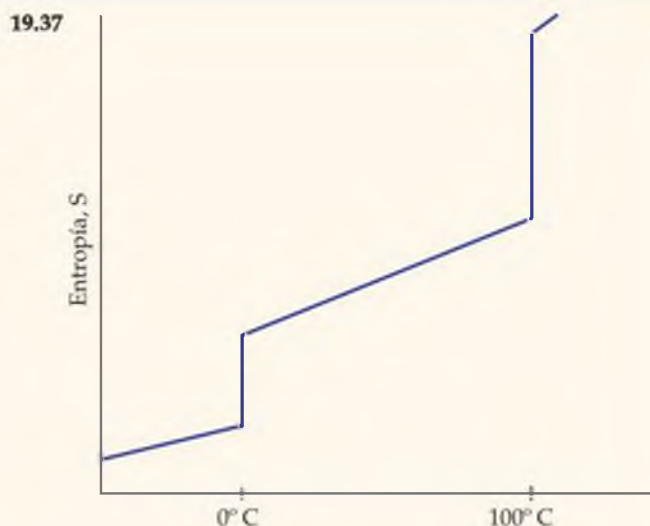
Capítulo 19

19.1 (a)



(b) $\Delta H = 0$ para mezclas de gases ideales. ΔS es positivo debido a que el desorden del sistema aumenta. (c) El proceso es espontáneo y por lo tanto irreversible. (d) Como $\Delta H = 0$, el proceso no afecta la entropía del entorno. **19.4** (a) cambios de fase: 1 = derretimiento (fusión), 2 = evaporación.

(b) A mayor volumen, mayor libertad de movimiento de la fase gaseosa, lo que ocasiona que el ΔS de la vaporización (2) sea más grande que el ΔS de la fusión (1). 19.6 (a) A 250 K, $\Delta G = 0$ y el sistema está en equilibrio. (b) La reacción es espontánea a temperaturas superiores a los 250 K. (c) El ΔH es la intersección en y de la gráfica, y es positivo. (d) El ΔG disminuye conforme aumenta T , por lo que ΔS es positivo. 19.9 Espontáneos: a, b, c, d; no espontáneo: e 19.11 (a) El $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ se disuelve en agua, como en una compresa fría química. El naftaleno (bolitas antipolillas) sublima a temperatura ambiente. (b) La fusión de un sólido es espontánea por arriba de su punto de fusión, pero no espontánea por debajo de él. 19.13 (a) Endotérmico (b) a 100 °C o más (c) por debajo de 100 °C (d) a 100 °C 19.15 (a) En un proceso reversible, los cambios directo e inverso ocurren por la misma trayectoria. En un proceso reversible, tanto el sistema como el entorno vuelven a su condición original al revertir con exactitud el cambio. Un cambio reversible produce la cantidad máxima de trabajo. (b) No hay cambio neto en el entorno. (c) La evaporación del agua para formar vapor es reversible si ocurre a la temperatura de ebullición del agua a una presión externa específica (la atmosférica), y sólo si el calor necesario se aplica de forma infinitamente lenta. (d) No. Los procesos naturales son espontáneos en la dirección que ocurren y no espontáneos en la dirección opuesta. Por definición son irreversibles. 19.17 (a) Si el gas ideal está contenido en un sistema cerrado a volumen constante, una disminución en la temperatura externa ocasiona una disminución tanto en la temperatura como en la presión del gas. (b) Si el gas ideal está contenido en un sistema cerrado a presión constante, una disminución en la temperatura externa ocasiona una disminución en la temperatura y el volumen del gas. (c) No. ΔE es una función de estado. $\Delta E = q + w$; q y w no son funciones de estado. Sus valores dependen de la trayectoria, pero su suma, ΔE , no. 19.19 (a) Un cubo de hielo puede derretirse reversiblemente en las condiciones de temperatura y presión en donde el sólido y el líquido están en equilibrio. (b) Sabemos que la fusión es un proceso que aumenta la energía del sistema aun cuando no hay cambio de temperatura. El ΔE no es cero para el proceso. 19.21 (a) A temperatura constante, $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$, donde q_{rev} es el calor que sería transferido si el proceso fuera reversible. (b) No. ΔS es una función de estado, por lo que es independiente de la trayectoria. 19.23 (a) La entropía aumenta (b) 213 J/K 19.25 (a) En el caso de un proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta; en el caso de un proceso reversible, la entropía del universo no cambia. (b) En un proceso reversible, si la entropía del sistema aumenta, la entropía del entorno debe disminuir en la misma cantidad. (c) En un proceso espontáneo, la entropía del universo debe aumentar, por lo que la entropía del entorno debe disminuir en menos de 42 J/K. 19.27 $\Delta S = 0.762 \text{ J/K}$ 19.29 (a) Un aumento en la temperatura produce más microestados disponibles para un sistema. (b) Una disminución en el volumen produce menos microestados disponibles para un sistema. (c) Al pasar de líquido a gas, el número de microestados disponibles aumenta. 19.31 (a) ΔS es positivo. (b) La S del sistema claramente aumenta en 19.9 (b) y (d). 19.33 La S aumenta en (a) y (c); la S disminuye en (b). 19.35 (a) La entropía de una sustancia pura cristalina en el cero absoluto es cero. (b) En el movimiento de traslación la molécula completa se mueve en una sola dirección; en el movimiento de rotación, la molécula rota o gira alrededor de un eje fijo. En el movimiento vibratorio los enlaces internos de la molécula se estiran y se curvan, pero la posición promedio de los átomos no cambia.



19.39 (a) $\text{Ar}(\text{g})$ (b) $\text{He}(\text{g})$ a 1.5 atm (c) 1 mol de $\text{Ne}(\text{g})$ en 15.0 L (d) $\text{CO}_2(\text{g})$ 19.41 (a) $\Delta S < 0$ (b) $\Delta S > 0$ (c) $\Delta S < 0$ (d) $\Delta S > 0$ 19.43 (a) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ (b) $\text{CO}_2(\text{g})$ 19.45 (a) $\text{Sc}(\text{s})$, 34.6 J/mol-K; $\text{Sc}(\text{g})$, 174.7 J/mol-K. En general, la fase gaseosa de una sustancia tiene una S° más grande que la fase sólida, debido al mayor volumen y libertad de movimiento de las moléculas. (b) $\text{NH}_3(\text{g})$, 192.5 J/mol-K; $\text{NH}_3(\text{ac})$, 111.3 J/mol-K. Las moléculas de la fase gaseosa tienen mayor libertad de movimiento que las moléculas en disolución. (c) 1 mol de $\text{P}_4(\text{g})$, 280 J/K; 2 mol de $\text{P}_2(\text{g})$, $2(218.1) = 436.2 \text{ J/K}$. Más partículas tienen una energía de movimiento más grande (más microestados disponibles). (d) C (diamante), 2.43 J/mol-K; C (grafito), 5.69 J/mol-K. La entropía interna del grafito es mayor debido a que hay libertad de movimiento de traslación entre láminas planas de átomos de C, mientras que hay muy poca libertad dentro de la red covalente del diamante. 19.47 En el caso de los elementos con estructuras similares, entre más pesados son los átomos, menores son las frecuencias de vibración a una temperatura dada. Esto significa que pueden lograrse más vibraciones a una temperatura en particular, lo que da como resultado una mayor entropía absoluta para los elementos más pesados. 19.49 (a) $\Delta S^\circ = -120.5 \text{ J/K}$. El ΔS° es negativo debido a que hay menos moles de gas en los productos. (b) $\Delta S^\circ = +176.6 \text{ J/K}$. El ΔS° es positivo debido a que hay más moles de gas en los productos. (c) $\Delta S^\circ = +152.39 \text{ J/K}$. El ΔS° es positivo debido a que el producto contiene más partículas totales y más moles de gas. (d) $\Delta S^\circ = +92.3 \text{ J/K}$. El ΔS° es positivo debido a que hay más moles de gas en los productos. 19.51 (a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (b) Si ΔG es positivo, el proceso no es espontáneo, pero el proceso inverso es espontáneo. (c) No hay relación entre ΔG y la velocidad de reacción. 19.53 (a) Exotérmico (b) El ΔS° es negativo; la reacción ocasiona una disminución en el desorden. (c) $\Delta G^\circ = -9.9 \text{ kJ}$ (d) Si todos los reactivos y productos están presentes en sus estados estándar, la reacción es espontánea en la dirección directa a esta temperatura. 19.55 (a) $\Delta H^\circ = -537.22 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 13.7 \text{ J/K}$, $\Delta G^\circ = -541.40 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -541.31 \text{ kJ}$ (b) $\Delta H^\circ = -106.7 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = -142.2 \text{ J/K}$, $\Delta G^\circ = -64.0 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -64.3 \text{ kJ}$ (c) $\Delta H^\circ = -508.3 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = -178 \text{ J/K}$, $\Delta G^\circ = -465.8 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -455.1 \text{ kJ}$. La discrepancia en los valores de ΔG° se debe a incertidumbres experimentales de los datos termodinámicos tabulados. (d) $\Delta H^\circ = -165.9 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 1.4 \text{ J/K}$, $\Delta G^\circ = -166.2 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -166.3 \text{ kJ}$ 19.57 (a) $\Delta G^\circ = -140.0 \text{ kJ}$, espontánea (b) $\Delta G^\circ = +104.70 \text{ kJ}$, no espontánea (c) $\Delta G^\circ = +146 \text{ kJ}$, no espontánea (d) $\Delta G^\circ = -156.7 \text{ kJ}$, espontánea 19.59 (a) $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) +$

9 $\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (b) Como ΔS° es negativo, ΔG° es menos negativo que ΔH° . 19.61 (a) La reacción directa es espontánea a bajas temperaturas, pero se vuelve no espontánea a temperaturas elevadas. (b) La reacción no es espontánea en la dirección directa a todas las temperaturas. (c) La reacción directa no es espontánea a bajas temperaturas, pero se vuelve espontánea a altas temperaturas. 19.63 $\Delta S > +76.7 \text{ J/K}$ 19.65 (a) $T = 330 \text{ K}$ (b) no espontánea 19.67 (a) $\Delta H^\circ = 155.7 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 171.4 \text{ J/K}$. Como ΔS° es positivo, ΔG° se vuelve más negativo con un aumento de temperatura. (b) $\Delta G^\circ = 19 \text{ kJ}$. La reacción no es espontánea bajo condiciones estándar a 800 K (c) $\Delta G^\circ = -15.7 \text{ kJ}$. La reacción es espontánea bajo condiciones estándar a 1000 K. 19.69 (a) $T_b = 79^\circ \text{C}$ (b) A partir del *Handbook of Chemistry and Physics*, edición 74, la $T_b = 80.1^\circ \text{C}$. Los valores son muy parecidos; la pequeña diferencia se debe a la desviación del comportamiento ideal del $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ y a la incertidumbre experimental en la medida del punto de ebullición y en los datos termodinámicos. 19.71 (a) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (b) -1299.5 kJ de calor producido/mol C_2H_2 quemado (c) $w_{\text{máx}} = -1235.1 \text{ kJ/mol C}_2\text{H}_2$ 19.73 (a) el ΔG se vuelve más negativo. (b) el ΔG se vuelve más positivo. (c) El ΔG se vuelve más positivo. 19.75 (a) $\Delta G^\circ = -5.40 \text{ kJ}$ (b) $\Delta G = 0.30 \text{ kJ}$ 19.77 (a) $\Delta G^\circ = -16.77 \text{ kJ}$, $K = 870$ (b) $\Delta G^\circ = 8.0 \text{ kJ}$, $K = 0.04$ (c) $\Delta G^\circ = -497.9 \text{ kJ}$, $K = 2 \times 10^{87}$ 19.79 $\Delta H^\circ = 269.3 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 0.1719 \text{ kJ/K}$ (a) $P_{\text{CO}_2} = 6.0 \times 10^{-39} \text{ atm}$ (b) $P_{\text{CO}_2} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 19.81 (a) $\text{HNO}_2(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac})$ (b) $\Delta G^\circ = 19.1 \text{ kJ}$ (c) $G = 0$ en el equilibrio (d) $\Delta G = -2.72 \text{ kJ}$ 19.84 (a) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (b) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ (c) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (d) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (e) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 19.88 (a) Para los tres componentes listados, hay menos moles de productos gaseosos que reactivos en la reacción de formación, por lo que esperamos que ΔS_f° sea negativo. Si $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ y ΔS_f° es negativo, $-T\Delta S_f^\circ$ es positivo y ΔG_f° es más positivo que ΔH_f° . 19.92 (a) $K = 4 \times 10^{15}$ (b) Un aumento en la temperatura disminuirá la fracción molar de CH_3COOH en el equilibrio. Es necesario utilizar temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de la reacción. (c) $K = 1$ a 836 K o 563 $^\circ\text{C}$. 19.96 (a) $\Delta G = 8.77 \text{ kJ}$ (b) $w_{\text{mín}} = 8.77 \text{ kJ}$. En la práctica, una cantidad mayor que la cantidad mínima de trabajo es necesaria. 19.100 (a) Acetona, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 88.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; éter dimetilico, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 86.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; etanol, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 110 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; octano, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 86.3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; piridina, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 90.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. El etanol no obedece la regla de Trouton. (b) Los enlaces por puente de hidrógeno (en el etanol y otros líquidos) originan más orden en el estado líquido y un mayor aumento de lo normal en la entropía durante la evaporación. Quizá los líquidos que experimentan enlaces por puente de hidrógeno son excepciones a la regla de Trouton. (c) Debido a las fuertes interacciones de los enlaces por puente de hidrógeno, es probable que el agua no obedezca la regla de Trouton. $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 109.0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. (d) ΔH_{vap} para el $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \approx 36 \text{ kJ/mol}$ 19.103 (a) S aumenta (b) S disminuye (c) S aumenta (d) S disminuye 19.106 (a) Para cualquier presión total dada, la condición de igual número de moles de los dos gases puede lograrse a cierta temperatura. Para presiones individuales del gas de 1 atm y una presión total de 2 atm, la mezcla está en equilibrio a 328.5 K o 55.5 $^\circ\text{C}$. (b) 333.0 K o 60 $^\circ\text{C}$ (c) 374.2 K o 101.2 $^\circ\text{C}$ (d) La reacción es endotérmica, por lo que un aumento en el valor de K como se calculó en los incisos (a)–(c) debe ser acompañado por un aumento en la T .

Capítulo 20

20.1 De acuerdo con la reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, el H^+ es transferido del ácido a la base. En una reacción redox, uno o más electrones son transferidos del reductor al oxidante. Entre más grande es la tendencia de un ácido a donar H^+ , menor es la tendencia de su base conjugada a aceptar H^+ . Entre

más fuerte es el ácido, más débil es su base conjugada. Asimismo, entre mayor es la tendencia de un especie reducida a donar electrones, menor es la tendencia de la especie oxidada correspondiente a aceptar electrones. Entre más fuerte es el agente reductor, más débil es el agente oxidante correspondiente. 20.4 (a) Agregar 1 M $\text{A}^{2+}(\text{ac})$ al vaso de precipitados con el electrodo A(s). Agregar 1 M $\text{B}^{2+}(\text{ac})$ al vaso de precipitados con el electrodo B(s). Agregar un puente de sal para permitir el flujo de iones de un compartimiento al otro. (b) El electrodo A funciona como el cátodo. (c) Los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo, desde B hasta A en esta celda. (d) $E_{\text{cel}}^\circ = 1.00 \text{ V}$ 20.7 (a) La línea 3 (b) $E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^\circ = 0.80 \text{ V}$ 20.11 (a) La oxidación es la pérdida de electrones. (b) Los electrones aparecen del lado de los productos (lado derecho). (c) El oxidante es el reactivo que se reduce. (d) Un agente oxidante es la sustancia que promueve la oxidación; es el oxidante. 20.13 (a) Verdadera (b) falsa (c) verdadera 20.15 (a) I, +5 a 0; C, +2 a +4 (b) Hg, +2 a 0; N, -2 a 0 (c) N, +5 a +2; S, -2 a 0 (d) Cl, +4 a +3; O, -1 a 0 20.17 (a) $\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{Mg}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ti}(\text{s}) + 2 \text{MgCl}_2(\text{l})$ (b) $\text{Mg}(\text{l})$ se oxida; $\text{TiCl}_4(\text{g})$ se reduce. (c) $\text{Mg}(\text{l})$ es el reductor; $\text{TiCl}_4(\text{g})$ es el oxidante. 20.19 (a) $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$, oxidación (b) $\text{TiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, reducción (c) $\text{ClO}_3^-(\text{ac}) + 6 \text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, reducción (d) $\text{N}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{NH}_4^+(\text{ac})$, reducción (e) $4 \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$, oxidación (f) $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$, oxidación (g) $\text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 6 \text{OH}^-(\text{ac})$, reducción 20.21 (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) + 8 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{IO}_3^-(\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; agente oxidante, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; agente reductor, I^- (b) $4 \text{MnO}_4^{2-}(\text{ac}) + 5 \text{CH}_3(\text{ac}) + 12 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 4 \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 5 \text{HCO}_2\text{H}(\text{ac}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; agente oxidante, MnO_4^{2-} ; agente reductor, CH_3OH (c) $\text{I}_2(\text{s}) + 5 \text{OCl}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{IO}_3^-(\text{ac}) + 5 \text{Cl}^-(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac})$; agente oxidante, OCl^- ; agente reductor, I_2 (d) $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{ac})$; agente oxidante, NO_3^- ; agente reductor, As_2O_3 (e) $2 \text{MnO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{Br}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{BrO}_3^-(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac})$; agente oxidante, MnO_4^{2-} ; agente reductor, Br^- (f) $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}(\text{ac}) + \text{ClO}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; agente oxidante, ClO^- ; agente reductor, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 20.23 (a) La reacción $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ ocurre en ambas figuras. En la figura 20.3 los reactivos están en contacto, mientras que en la figura 20.4 la media reacción de oxidación y la media reacción de reducción ocurren en compartimientos separados. En la figura 20.3 el flujo de electrones no puede aislarse o utilizarse; en la figura 20.4 la corriente eléctrica es aislada y fluye a través del voltímetro. (b) Los cationes Na^+ son mezclados en el compartimiento del cátodo para mantener el balance de carga conforme se eliminan los iones Cu^{2+} . 20.25 (a) El $\text{Fe}(\text{s})$ se oxida, el $\text{Ag}^+(\text{ac})$ se reduce. (b) $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$; $\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$ (c) El $\text{Fe}(\text{s})$ es el ánodo, el $\text{Ag}(\text{s})$ es el cátodo. (d) El $\text{Fe}(\text{s})$ es negativo; el $\text{Ag}(\text{s})$ es positivo. (e) Los electrones fluyen desde el electrodo (-) de Fe hasta el electrodo (+). (f) Los cationes migran hacia el cátodo $\text{Ag}(\text{s})$; los aniones migran hacia el ánodo $\text{Fe}(\text{s})$. 20.27 La fuerza electromotriz, fem , es la diferencia de energía potencial entre un electrón en el ánodo y un electrón en el cátodo de una celda voltaica. (b) Un volt es la diferencia de energía potencial requerida para impartir 1 J de energía a una carga de 1 coulomb. (c) El potencial de celda, E_{cel} , es la fem de una celda electroquímica. 20.29 (a) $2 \text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ (b) Un electrodo de hidrógeno estándar EHE, tiene componentes que están en condiciones

estándar, $H^+(ac)$ 1 M y $H_2(g)$ a 1 atm. (c) La laminilla de platino en el EHE sirve como un portador de electrones inerte y como una superficie de reacción sólida. 20.31 (a) Un potencial de reducción estándar es el potencial relativo de una media reacción de reducción, medido en condiciones estándar. (b) $E^\circ_{red} = 0$ 20.33 (a) $Cr^{2+}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + e^-$; $Ti^{3+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ti^+(ac)$ (b) $E^\circ_{red} = 0.78$ V (c)



20.35 (a) $E^\circ = 0.823$ V (b) $E^\circ = 1.89$ V (c) $E^\circ = 1.211$ V (d) $E^\circ = 1.21$ V 20.37 (a) $3 Ag^+(ac) + Cr(s) \longrightarrow 3 Ag(s) + Cr^{3+}(ac)$, $E^\circ = 1.54$ V (b) Dos de las combinaciones tienen valores de E° esencialmente iguales: $2 Ag^+(ac) + Cu(s) \longrightarrow 2 Ag(s) + Cu^{2+}(ac)$, $E^\circ = 0.462$ V; $3 Ni^{2+}(ac) + 2 Cr(s) \longrightarrow 3 Ni(s) + 2 Cr^{3+}(ac)$, $E^\circ = 0.46$ V 20.39 (a) Ánodo, Sn(s); cátodo, Cu(s). (b) El electrodo de cobre gana masa conforme el Cu se recubre y el electrodo de estaño pierde masa conforme se oxida el Sn. (c) $Cu^{2+}(ac) + Sn(s) \longrightarrow Cu(s) + Sn^{2+}(ac)$. (d) $E^\circ = 0.473$ V. 20.41 (a) $Cl_2(g)$ (b) $Ni^{2+}(ac)$ (c) $BrO_3^-(ac)$ (d) $O_3(g)$ 20.43 (a) $Cl_2(ac)$, oxidante fuerte (b) $MnO_4^-(ac)$, ácido, oxidante fuerte (c) Ba(s) reductor fuerte (d) Zn(s), reductor 20.45 (a) $Cu^{2+}(ac) < O_2(g) < Cr_2O_7^{2-}(ac) < Cl_2(g) < H_2O_2(ac)$ (b) $H_2O_2(ac) < I^-(ac) < Sn^{2+}(ac) < Zn(s) < Al(s)$ 20.47 Al y $H_2C_2O_4$ 20.49 (a) $2 Fe^{2+}(ac) + S_2O_8^{2-}(ac) + 4 H^+(ac) \longrightarrow 2 Fe^{3+}(ac) + 2 H_2SO_4(ac)$; $2 Fe^{2+}(ac) + N_2O(ac) + 2 H^+(ac) \longrightarrow 2 Fe^{3+}(ac) + N_2(g) + H_2O(l)$; $Fe^{2+}(ac) + VO_2^+(ac) + 2 H^+(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + VO^{2+}(ac) + H_2O(l)$ (b) $E^\circ = -0.17$ V, $\Delta G^\circ = 33$ kJ; $E^\circ = -2.54$ V, $\Delta G^\circ = 4.90 \times 10^2$ kJ; $E^\circ = 0.23$ V, $\Delta G^\circ = -22$ kJ (c) $K = 1.8 \times 10^{-6} = 10^{-6}$; $K = 1.2 \times 10^{-86} = 10^{-86}$; $K = 7.8 \times 10^3 = 8 \times 10^3$ 20.51 $\Delta G^\circ = 21.8$ kJ, $E^\circ_{cel} = -0.113$ V 20.53 (a) $E^\circ = 0.16$ V, $K = 2.54 \times 10^5 = 3 \times 10^5$ (b) $E^\circ = 0.277$ V, $K = 2.3 \times 10^9$ (c) $E^\circ = 0.45$ V, $K = 1.5 \times 10^{75} = 10^{75}$ 20.55 (a) $K = 9.8 \times 10^2$ (b) $K = 9.5 \times 10^5$ (c) $K = 9.3 \times 10^8$ 20.57 (a) La ecuación de Nernst es aplicable cuando los componentes de una celda electroquímica no están en condiciones estándar. (b) $Q = 1$ (c) Q disminuye y E aumenta 20.59 (a) E disminuye (b) E disminuye (c) E disminuye (d) no hay efecto 20.61 (a) $E^\circ = 0.48$ V (b) $E = 0.53$ V (c) $E = 0.46$ V 20.63 (a) $E^\circ = 0.46$ V (b) $E = 0.37$ V 20.65 (a) El compartimiento con $[Zn^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2}$ M es el ánodo. (b) $E^\circ = 0$ (c) $E = 0.0668$ V (d) En el compartimiento del ánodo $[Zn^{2+}]$ aumenta; en el compartimiento del cátodo $[Zn^{2+}]$ disminuye 20.67 $E^\circ = 0.763$ V, pH = 1.6 20.69 (a) La fem de una batería disminuye conforme se utiliza. Las concentraciones de los productos aumentan y las concentraciones de los reactivos disminuyen, ocasionando que Q aumente y E_{cel} disminuya. (b) Una batería de tamaño D contiene más reactivos

que una de tamaño AA, lo que permite que la D proporcione energía durante un periodo más largo. 20.71 464 g PbO_2 20.73 (a) El ánodo (b) $E^\circ = 3.50$ V (c) La fem de la batería, 3.5 V, es exactamente el potencial de celda estándar calculado en el inciso (b). (d) En condiciones ambientales, $E \approx E^\circ$, por lo que $\log Q \approx 1$. Suponiendo que el valor de E° es relativamente constante con la temperatura, el valor del segundo término de la ecuación de Nernst es aproximadamente cero a 37 °C, y $E \approx 3.5$ V. 20.75 (a) La fem de celda tendrá un valor más pequeño. (b) La batería de NiMH utiliza una aleación como $ZrNi_2$ como el material del ánodo. Esto elimina los problemas de uso y de desecho asociados con el Cd, un metal pesado tóxico. 20.77 La ventaja principal de una celda de combustible es que el combustible continuamente se abastece, de tal forma que puede producir corriente eléctrica por un tiempo limitado sólo mediante la cantidad de combustible disponible. En el caso de la celda de combustible hidrógeno-oxígeno, esto también es una desventaja, ya que el hidrógeno volátil y explosivo debe adquirirse y almacenarse. Las baterías alcalinas son prácticas, pero tienen una vida corta, y la eliminación de sus sólidos de zinc y manganeso es más problemático que la eliminación del agua producida por la celda de combustible hidrógeno-oxígeno. 20.79 (a) ánodo: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$; cátodo: $O_2(g) + 4 H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$ (b) $2 Fe^{2+}(ac) + 3 H_2O(l) + 3 H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O(s) + 6 H^+(ac) + 2e^-$; $O_2(g) + 4 H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$ 20.81 (a) El Mg se conoce como un "ánodo de sacrificio" debido a que tiene una E°_{red} más negativa que la tubería metálica y se oxida preferentemente cuando los dos se conectan. Se sacrifica para preservar la tubería. (b) La E°_{red} para el Mg^{2+} es -2.37 V, más negativa que la de la mayoría de los metales presentes en tuberías, incluido el Fe y el Zn. 20.83 En condiciones ácidas, la oxidación por aire (O_2) del Zn(s), 1.99 V, Fe(s), 1.67 V y Cu(s), 0.893 V, son espontáneas. Cuando los tres metales están en contacto, el Zn actuará como un ánodo de sacrificio tanto para el Fe como para el Cu, pero después de que el Zn se agote, el Fe se oxidará (corroído). 20.85 (a) La electrólisis es un proceso electroquímico impulsado por una fuente externa de energía. (b) Por definición, las reacciones de electrólisis no son espontáneas. (c) $2 Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ 20.87 (a) 236 g Cr(s) (b) 2.51 A 20.89 $w_{máx} = -8.19 \times 10^4$ J 20.91 (a) 4.0×10^5 g Li (b) 0.24 kWh/mol Li 20.93 (a) $2 Ni^+(ac) \longrightarrow Ni(s) + Ni^{2+}(ac)$ (b) $3 MnO_4^{2-}(ac) + 4 H^+(ac) \longrightarrow 2 MnO_4^-(ac) + MnO_2(s) + 2 H_2O(l)$ (c) $3 H_2SO_3(ac) \longrightarrow S(s) + 2 HSO_4^-(ac) + 2 H^+(ac) + H_2O(l)$ (d) $Cl_2(ac) + 2 OH^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + ClO^-(ac) + H_2O(l)$ 20.96 (a) $E^\circ = 0.672$ V, espontánea (b) $E^\circ = -0.82$ V, no espontánea (c) $E^\circ = 0.93$ V, espontánea (d) $E^\circ = 0.183$ V, espontánea 20.99 (a) $E^\circ = 1.08$ V (b) la $[Ni^{2+}]$ aumenta conforme funciona la celda. (c) inicial $[Ag^+] = 0.474 = 0.5$ M 20.102 $K = 1.6 \times 10^6$ 20.105 El casco del barco debe hacerse negativo. El barco, como un "electrodo" de carga negativa, se vuelve el sitio de la reducción, en lugar de la oxidación, en un proceso electrolítico. 20.107 (a) 6.4×10^6 C (b) 6.4×10^5 amp (c) 16 kWh 20.110 Una batería es una celda voltaica en la cual el compartimiento del cátodo contienen la terminal positiva de la batería. En las baterías alcalinas, se produce $OH^-(ac)$ en el cátodo. El alambre que vuelve rosa al indicador está en contacto con $OH^-(ac)$, por lo que el alambre de la derecha está conectado a la terminal positiva de la batería. 20.113 (a) El potencial de oxidación de A es igual en magnitud, pero de signo opuesto al potencial de reducción de A^+ . (b) El Li(s) tiene el potencial de oxidación más elevado, el Au(s) el más bajo. (c) La relación es razonable debido a que tanto el potencial de oxidación como la energía de ionización describen la eliminación de electrones de una sustancia. La energía de ionización es una propiedad de los átomos o iones en fase gaseosa, mientras que el potencial de oxidación es una propiedad del material en bruto.

20.115 (a) $E^\circ = 0.028 \text{ V}$ (b) ánodo:

$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^-$; cátodo: $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
(c) $\Delta S^\circ = 148.5 \text{ J}$. Como el ΔS° es positivo, el ΔG° se volverá más negativo y la E° se volverá más positiva conforme aumenta la temperatura. 20.118 K_{ps} para AgSCN es 1×10^{12} .

Capítulo 21

21.1 (a) ^{24}Ne ; fuera; reducir la relación neutrones a protones por medio de la desintegración β (b) ^{32}Cl ; fuera; aumentar la relación neutrones a protones por medio de la emisión de positrones o captura del electrón del orbital (c) ^{108}Sn ; fuera; aumentar la relación neutrones a protones por medio de la emisión de positrones o captura del electrón del orbital (d) ^{216}Po ; fuera; núcleos con $Z \geq 84$ por lo general por desintegración vía emisiones α . 21.4 (a) 7 min (b) 0.1 min^{-1} (c) 30% (3/10) de la muestra permanece después de 12 min. (d) ^{91}Nb 21.7 (a) 25 protones, 30 neutrones (b) 80 protones, 121 neutrones (c) 19 protones, 20 neutrones 21.9 (a) ^1_0n (b) ^4_2He o $^4_2\alpha$ (c) $^0_{-1}\text{e}$ 21.11 (a) $^{90}_{37}\text{Rb} \longrightarrow ^{90}_{38}\text{Sr} + ^0_{-1}\text{e}$ (electrón del orbital) $\longrightarrow ^{72}_{33}\text{As}$ (c) $^{76}_{36}\text{Kr} \longrightarrow ^{76}_{35}\text{Br} + ^0_{-1}\text{e}$ (d) $^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$ 21.13 (a) $^{211}_{82}\text{Pb} \longrightarrow ^{211}_{83}\text{Bi} + ^0_{-1}\text{e}$ (b) $^{55}_{25}\text{Mn} \longrightarrow ^{55}_{26}\text{Cr} + ^0_{-1}\text{e}$ (c) $^{187}_{73}\text{W} + ^0_{-1}\text{e} \longrightarrow ^{187}_{72}\text{Ta}$ (d) $^{230}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{226}_{88}\text{Ra} + ^4_2\text{He}$ 21.15 7 emisiones alfa, 4 emisiones beta 21.17 (a) Emisión de positrones (en el caso de números atómicos bajos, la emisión de positrones es más común que la captura de electrones) (b) emisiones beta (c) emisiones beta (d) emisiones beta 21.19 (a) Estable: $^{39}_{19}\text{K}$, 20 neutrones es un número mágico (b) estable: $^{209}_{83}\text{Bi}$, 126 neutrones es un número mágico (c) estable: $^{58}_{28}\text{Ni}$ número par de protones, número par de neutrones es más probable que sea estable; $^{58}_{28}\text{Ni}$ tiene una relación elevada neutrón/protón 21.21 (a) ^4_2He (c) $^{40}_{20}\text{Ca}$ (e) $^{126}_{52}\text{Pb}$ 21.23 La partícula alfa, ^4_2He , tiene un número mágico tanto de protones como de neutrones, aunque el protón es un protón impar, el neutrón es par. La alfa es una partícula emitida muy estable, lo que hace a la emisión alfa un proceso favorable. El protón no es una partícula emitida estable y su formación no favorece la emisión de protones como un proceso. 21.25 Los protones y las partículas alfa tienen cargas positivas y deben moverse muy rápido para superar las fuerzas electrostáticas que los repelerían del núcleo objetivo. Los neutrones son eléctricamente neutros y no son repelidos por el núcleo.

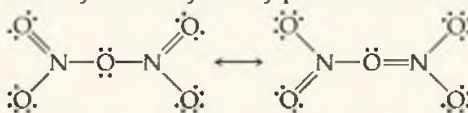
21.27 (a) $^{252}_{98}\text{Cf} + ^1_0\text{n} \longrightarrow 3 ^1_0\text{n} + ^{250}_{98}\text{Cf}$ (b) $^3_1\text{H} + ^3_1\text{H} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$ (c) $^1_1\text{H} + ^1_1\text{H} \longrightarrow ^2_2\text{He}$ (d) $^{122}_{53}\text{I} \longrightarrow ^{122}_{54}\text{Xe} + ^0_{-1}\text{e}$ (e) $^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{59}_{27}\text{Co}$ 21.29 (a) $^{238}_{92}\text{U} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{242}_{94}\text{Pu} + ^1_0\text{n}$ (b) $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{18}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$ (c) $^{56}_{26}\text{Fe} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{60}_{28}\text{Cu} + ^0_{-1}\text{e}$ 21.31 (a) Verdadera. La constante de velocidad de desintegración y la vida media tienen una relación inversa. (b) Falsa. Si X no es radiactivo, su vida media es prácticamente infinita. (c) Verdadera. Los cambios en la cantidad de A serían sustanciales y cuantificables en un periodo de 40 años, mientras que los cambios en la cantidad de X serían muy pequeños y difíciles de detectar. 21.33 Quedan 28.1 mg de tritio después de 12.3 años, 0.201 mg después de 100 años 21.35 (a) La fuente debe sustituirse después de 2.18 años o 26.2 meses; esto corresponde a agosto de 2008. (b) El cobalto-60 parcialmente desintegrado puede reunirse en un material absorbedor de emisiones gama como el plomo y almacenarse en instalaciones seguras y alejadas hasta que ya no sea activo. 21.37 (a) $4.1 \times 10^{-11} \text{ g}$ $^{226}_{88}\text{Ra}$ se desintegra en 5.0 min, se emiten 1.1×10^{11} partículas alfa (b) 10 mCi 21.39 $k = 1.21 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$; $t =$

$4.3 \times 10^3 \text{ años}$ 21.41 $k = 5.46 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$, $t = 3.0 \times 10^9 \text{ años}$ 21.43 $\Delta m = 9.474 \times 10^{-9} \text{ g}$ por mol de Fe_2O_3 21.45 $\Delta m = 0.2414960 \text{ uma}$, $\Delta E = 3.604129 \times 10^{-11} \text{ J/núcleo}$ $^{27}_{13}\text{Al}$ requeridos, $8.044234 \times 10^{13} \text{ J/100 g } ^{27}_{13}\text{Al}$

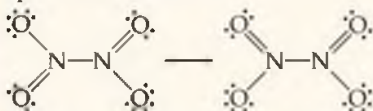
21.47 (a) defecto de masa = 0.098940 uma , energía de enlace/nucleón = $1.2305 \times 10^{-12} \text{ J}$ (b) defecto de masa = 0.340423 uma , energía de enlace/nucleón = $1.37312 \times 10^{-12} \text{ J}$ (c) defecto de masa = 0.949189 uma , energía de enlace/nucleón = $1.37533 \times 10^{-12} \text{ J}$ 21.49 (a) $1.71 \times 10^5 \text{ kg/d}$ (b) $2.1 \times 10^8 \text{ g } ^{235}_{92}\text{U}$ 21.51 (a) $^{59}_{27}\text{Co}$; éste tiene la energía de enlace más grande por nucleón y la energía de enlace eleva el defecto de masa. 21.53 (a) El NaI es una buena fuente de yodo ya que éste representa un gran porcentaje de su masa; se disocia por completo en iones en disolución acuosa y el yodo en la forma $\text{I}^-(\text{ac})$ es móvil y se puede absorber de inmediato. (b) Un contador Geiger colocado cerca de la tiroides justo después de ingerir la disolución registrará un punto de partida y posteriormente aumentará la señal hasta que la concentración de yodo en la tiroides alcance un máximo. Con el tiempo el yodo-131 se desintegra y la señal disminuye. (c) El yodo radiactivo se desintegrará al 0.01% de su cantidad original aproximadamente en 82 días. 21.55 (a) En una reacción de fisión en cadena, un neutrón inicia una transformación nuclear que produce más de un neutrón. Los neutrones producidos inician más transformaciones, de tal forma que la reacción es autosuficiente. (b) La masa crítica es la masa de material fisiónable necesario para mantener una reacción en cadena, de tal forma que un neutrón producido es efectivo para iniciar una nueva transformación. 21.57 (a) $^2_1\text{H} + ^2_1\text{H} \longrightarrow ^3_2\text{He} + ^1_0\text{n}$ (b) $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{137}_{55}\text{Sb} + ^{94}_{37}\text{Nb} + 3 ^1_0\text{n}$ 21.59 (a) Se necesita una temperatura muy elevada para superar las repulsiones de carga electrostáticas entre los núcleos y que puedan juntarse para reaccionar. (b) El sol no es sólido. Ningún elemento o compuesto es sólido a temperaturas entre 1,000,000 y 10,000,000 K. 21.61 Abstracción de hidrógeno: $\text{RCOOH} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{RCOO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$; desprotonación: $\text{RCOOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$. El radical hidroxilo es más tóxico para los sistemas vivos, ya que produce otros radicales cuando reacciona con moléculas del organismo. Por otra parte, el ion hidróxido, OH^- , será neutralizado con facilidad en el ambiente celular amortiguado. Las reacciones ácido-base del OH^- por lo general son menos dañinas para el organismo que la cadena de reacciones redox iniciadas por el radical $\cdot\text{OH}$. 21.63 (a) $5.3 \times 10^8 \text{ des/s}$, $5.3 \times 10^8 \text{ Bq}$ (b) $6.1 \times 10^2 \text{ mrad}$, $6.1 \times 10^{-3} \text{ Gy}$ (c) $5.8 \times 10^3 \text{ mrem}$, $5.8 \times 10^{-2} \text{ Sv}$ 21.65 $^{210}_{82}\text{Pb}$ 21.69 (a) $^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{234}_{90}\text{Th} + ^4_2\text{He}$ (b) $^{238}_{92}\text{U} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{242}_{94}\text{Pu}$ (c) $^{88}_{38}\text{Sr} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{92}_{40}\text{Zr} + ^1_0\text{n}$ (d) $^{40}_{20}\text{Ca} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{44}_{22}\text{Ti} + ^1_0\text{n}$ 21.73 El enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol se rompen en esta reacción. Al inicio, el ^{18}O está presente en el grupo C— ^{18}OH del alcohol. Para que el ^{18}O termine en el éster, el enlace ^{18}O —H del alcohol debe romperse. Esto requiere que el enlace C—OH del ácido también se rompa. El O no etiquetado del ácido termina en el H_2O que se produce. 21.75 ^7Be , $8.612 \times 10^{-13} \text{ J/nucleón}$, ^9Be , $1.035 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$ ^{10}Be : $1.042 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$. Las energías de enlace/nucleón para el ^9Be y el ^{10}Be son muy similares; la del ^{10}Be es ligeramente más grande. 21.81 $1.4 \times 10^4 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}$

Capítulo 22

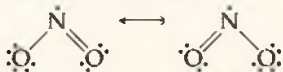
22.2 (a) Ácido-base (Brønsted) (b) De izquierda a derecha en la reacción, las cargas son: 0, 0, 1+, 1- (c) $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ 22.5 (a) N_2O_5 . Las estructuras de resonancia diferentes a las que se muestran son factibles. Aquellas con enlaces dobles con el oxígeno central no disminuyen al mínimo la carga formal y contribuyen muy poco con el modelo de enlace neto.



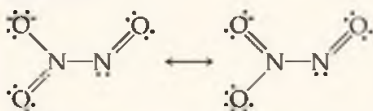
(b) N_2O_4 . Las estructuras de resonancia diferentes a las que aparecen son factibles.



(c) NO_2 . Colocamos el electrón impar sobre el N por cuestiones de electronegatividad.



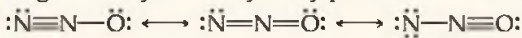
(d) N_2O_3 .



(e) NO . Colocamos el electrón impar sobre el N por cuestiones de electronegatividad.



(f) N_2O . La estructura de la derecha no disminuye al mínimo la carga formal y contribuye muy poco al modelo de enlace neto.



22.8 Sólo la energía de ionización coincide con la tendencia. La electronegatividad varía de manera uniforme y no hay un valor para el Ar. Tanto el radio atómico como el punto de fusión varían en la dirección opuesta a la que muestra el diagrama. Las entalpías del enlace sencillo $\text{X}-\text{X}$ no muestran una tendencia consistente y no debe haber valor alguno para el Ar. **22.11** Metales: (b) Sr, (c) Mn, (e) Rh; no metales: (a) P, (d) Se, (f) Kr; metaloides; ninguno. **22.13** (a) O (b) Br (c) Ba (d) O (e) Co **22.15** (a) El N es un átomo central demasiado pequeño para acomodar cinco átomos de flúor y no tiene orbitales d disponibles, que pudieran ayudar a alojar más de ocho electrones. (b) El Si no forma enlaces π con facilidad, los cuales son necesarios para satisfacer la regla del octeto para los dos átomos de la molécula. (c) El As tiene una electronegatividad más baja que el N; es decir, cede con más facilidad electrones a un aceptor y se oxida con más facilidad.

22.17 (a) $\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{ac}) + 3 \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$
(b) $2 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{l}) + 9 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(c) $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CO}(\text{g}) + \text{MnO}(\text{s})$ o $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{CO}(\text{g}) + \text{Mn}(\text{s})$ o $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Mn}(\text{s})$ (d) $\text{AlP}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{PH}_3(\text{g}) + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (e) $\text{Na}_2\text{S}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2 \text{NaCl}(\text{ac})$

22.19 (a) ^1H , protio; ^2H , deuterio; ^3H , tritio (b) en orden de abundancia natural decreciente: protio > deuterio > tritio **22.21** Como otros elementos del grupo 1A, el hidrógeno sólo tiene un electrón de valencia y su número de oxidación más común es +1. **22.23** (a) $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

(b) $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

(c) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

22.25 (a) $\text{NaH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

(b) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$

(c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$

(d) $2 \text{Na}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NaH}(\text{s})$

(e) $\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{Pb}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

22.27 (a) Iónico (b) molecular (c) metálico **22.29** Los combustibles para vehículos producen energía vía reacciones de combustión. La combustión del hidrógeno es muy exotérmica y su único producto, H_2O , no es contaminante. **22.31** El xenón tiene una energía de ionización menor que la del argón; debido a que los electrones de valencia no son muy atraídos

por el núcleo, son promovidos con mayor facilidad hacia un estado en el que el átomo puede formar enlaces con el flúor. Además, el Xe es más grande y puede acomodar con más facilidad un octeto expandido de electrones. **22.33** (a) ClO_3^- , +5 (b) HI , -1 (c) ICl_2 , +3, Cl , -1 (d) NaOCl , +1 (e) HClO_4 , +7 (f) XeF_4 , +4, F , -1 **22.35** (a) clorato de hierro(III) (b) ácido cloroso (c) hexafluoruro de xenón (d) pentafluoruro de bromo (e) óxido tetrafluoruro de xenón (f) ácido yódico **22.37** (a) Las fuerzas de atracción intermolecular de van der Waals aumentan cuando aumenta el número de electrones en los átomos. (b) El F_2 reacciona con agua. $\text{F}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{HF}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Es decir, el flúor es un agente oxidante demasiado fuerte para existir en agua. (c) El HF tiene amplios enlaces por puente de hidrógeno. (d) El poder de oxidación está relacionado con la electronegatividad. La electronegatividad y el poder de oxidación disminuyen en el orden dado. **22.39** El anión perclorato, ClO_4^- , debe ser extremadamente estable (casi nada reactivo) en disoluciones acuosas y ambientes aeróbicos. Aunque el cloro se encuentra en un estado de oxidación muy elevado, no se reduce con facilidad debido a que el ion tiene una estructura simétrica estable que lo protege contra las reacciones. **22.41** (a) Como agente oxidante en la fabricación del acero, para blanquear pulpa y papel; en flamas de oxiacetileno; en medicina para apoyar la respiración (b) síntesis de fármacos, lubricantes y otros compuestos orgánicos donde los enlaces $\text{C}=\text{C}$ se dividen; en tratamiento de aguas. **22.43** (a) $2 \text{HgO}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

(b) $2 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{CuO}(\text{s}) + 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

(c) $\text{PbS}(\text{s}) + 4 \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 4 \text{O}_2(\text{g})$

(d) $2 \text{ZnS}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ZnO}(\text{s}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$

(e) $2 \text{K}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

22.45 (a) ácido (b) ácido (c) anfótero (d) básico

22.47 (a) H_2SeO_3 , +4 (b) KHSO_3 , +4 (c) H_2Te , -2

(d) CS_2 , -2 (e) CaSO_4 , +6 **22.49** (a)

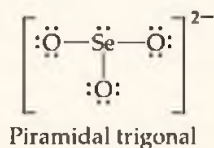
$2 \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac})$

(b) $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{ac}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{ac})$

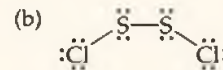
(c) $2 \text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 6 \text{H}^+(\text{ac}) + 5 \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 5 \text{S}(\text{s}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(d) $2 \text{NO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{ac}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

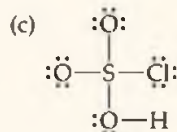
22.51 (a)



Piramidal trigonal



Angular (rotación libre alrededor del enlace S-S)



Tetraédrica
(alrededor del S)

22.53 (a) $\text{SO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{HSO}_3^-(\text{ac})$ (b) $\text{ZnS}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

(c) $8 \text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{S}_8(\text{s}) \rightarrow 8 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac})$

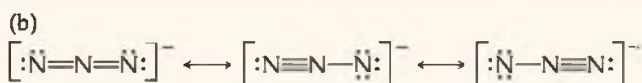
(d) $\text{SO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{l})$

22.55 (a) NaNO_2 , +3 (b) NH_3 , -3 (c) N_2O , +1

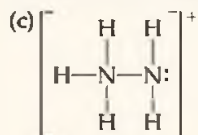
(d) NaCN , -3 (e) HNO_3 , +5 (f) NO_2 , +4

22.57 (a) $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{H} \leftrightarrow \text{O}=\text{N}^+=\text{O}-\text{H}^-$

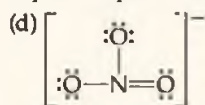
La molécula es angular en torno al oxígeno central y a los átomos de nitrógeno; los cuatro átomos no necesitan ser coplanares. La forma de la derecha no disminuye al mínimo las cargas formales y es menos importante en el modelo real de enlace.



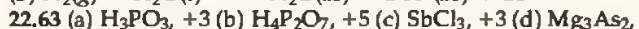
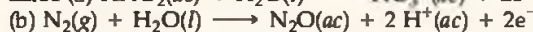
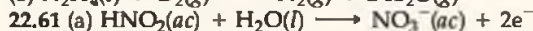
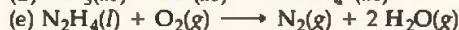
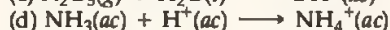
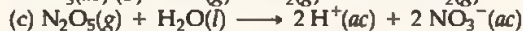
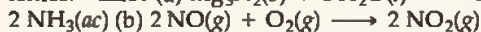
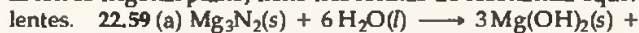
La molécula es lineal.



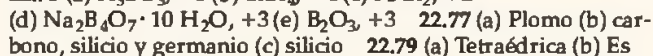
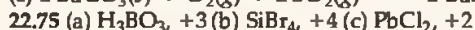
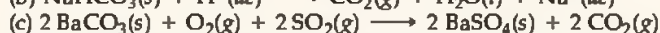
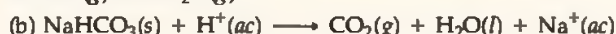
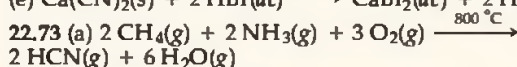
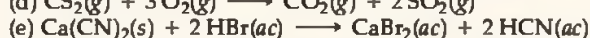
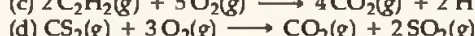
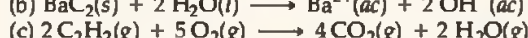
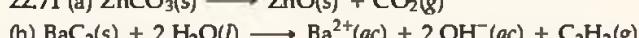
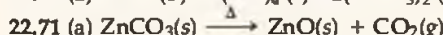
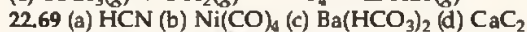
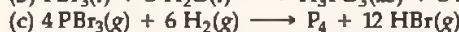
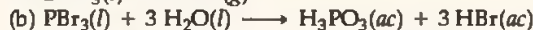
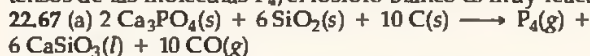
La geometría es tetraédrica alrededor del nitrógeno de la izquierda, piramidal trigonal en torno al de la derecha.



El ion es trigonal plano; tiene tres formas de resonancia equivalentes.



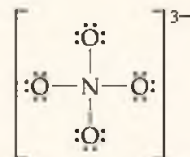
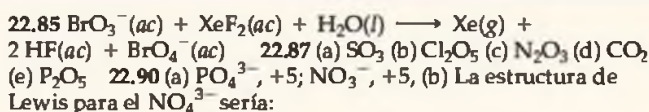
22.65 (a) El fósforo es un átomo más grande que el nitrógeno y el P tiene orbitales 3d energéticamente disponibles, los cuales participan en los enlaces, pero el nitrógeno no. (b) Uno de los tres hidrógenos del H_3PO_2 está unido al oxígeno. Los otros dos están unidos directamente al fósforo y no se ionizan con facilidad. (c) El PH_3 es una base más débil que el H_2O por lo que cualquier intento de añadir un H^+ al PH_3 en presencia de H_2O ocasiona la protonación del H_2O . (d) Debido a los ángulos de enlace demasiado tensos de las moléculas P_4 , el fósforo blanco es muy reactivo.



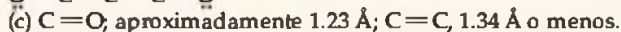
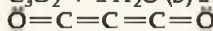
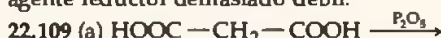
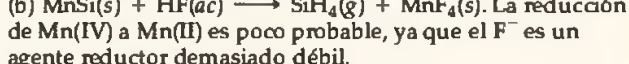
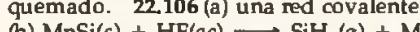
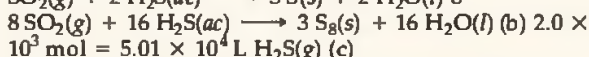
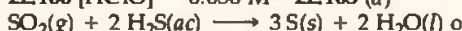
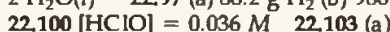
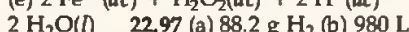
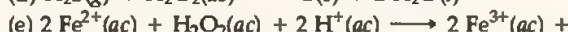
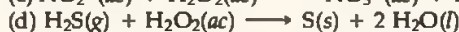
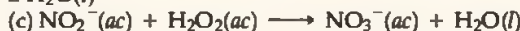
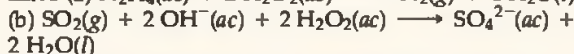
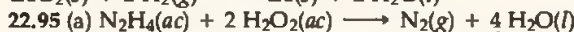
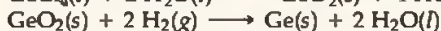
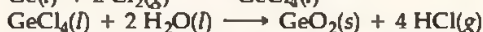
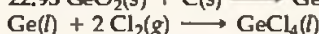
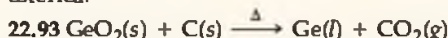
22.77 (a) Plomo (b) carbono, silicio y germanio (c) silicio

22.79 (a) Tetraédrica (b) Es probable que el ácido metasilícico adopte la estructura de cadena del silicato de una sola fibra de la figura 22.46 (a). La relación silicio-oxígeno es correcta y hay dos átomos de O en los extremos por cada Si que pueden acomodar los dos átomos de H asociados con cada átomo de Si del ácido.

22.81 (a) El diborano tiene átomos de H que puentean y unen los dos átomos de B. La estructura del etano tiene los átomos de C unidos directamente, sin átomos puente. (b) El B_2H_6 es una molécula deficiente en electrones. Los 6 pares de electrones de valencia están involucrados en la formación de enlaces sigma B—H por lo que la única forma de satisfacer la regla del octeto en el B es tener los átomos de H puente que aparecen en la figura 22.48. (c) El término 'hidrico' indica que los átomos de H del B_2H_6 tienen más de la cantidad usual de densidad electrónica para un átomo de H enlazado de forma covalente.

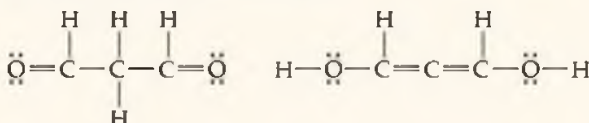


La carga formal sobre el N es +1 y sobre cada átomo de O es -1. Los cuatro átomos electronegativos de oxígeno atraen densidad electrónica, dejando al nitrógeno con deficiencia. Debido a que el N puede formar un máximo de cuatro enlaces, no puede formar un enlace π con uno o más de los átomos de O para recuperar densidad electrónica, como lo hace el átomo de P en el PO_4^{3-} . Además, la distancia corta N—O originaría un tetraedro muy cerrado de átomos de O sujeto a una repulsión estérica.



Los enlaces consecutivos $\text{C}=\text{C}$ requieren orbitales híbridos sp sobre el C, por lo que esperamos que los requerimientos de traslape para la formación de este arreglo de enlaces necesiten distancias más pequeñas que las usuales $\text{C}=\text{C}$.

(d) Dos productos posibles son:

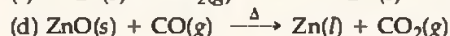
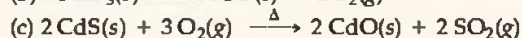
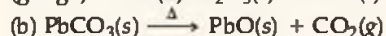


Capítulo 23

23.1 El diagrama indica que la tostación de ZnS es exotérmica. La reacción de tostación, una vez iniciada, aumentará la temperatura del horno. Las características termodinámicas de la reacción no afectan esta velocidad. Aunque la reacción produce calor cuando está en proceso, es probable que se necesite calor para que la reacción de tostación ocurra a una velocidad práctica.

23.3 A mayor intensidad del enlace metal-metal del elemento, mayor magnitud de $\Delta H_f^\circ(\text{g})$. El molibdeno, con orbitales de valencia que están ocupados exactamente a la mitad de su capacidad, tiene una banda de enlace llena y una banda de valencia vacía. Tiene enlaces metal-metal más fuertes

y un $\Delta H_f^\circ(g)$ más grande que el circonio. Los átomos de cadmio tienen orbitales de valencia llenos, bandas de enlace y de valencia llenas y enlaces metal-metal más débiles que el circonio. Tiene un $\Delta H_f^\circ(g)$ más pequeño que el circonio. 23.5 Al movernos de izquierda a derecha en un periodo, la Z_{ef} aumenta. El aumento de la Z_{ef} ocasiona que la energía de ionización y la electronegatividad aumenten, pero que el radio atómico disminuya. La gráfica muestra una disminución general en la magnitud de la propiedad del K al Ge, por lo que dicha propiedad debe ser el radio atómico. 23.7 Hierro: hematita, Fe_2O_3 ; magnetita, Fe_3O_4 . Aluminio: bauxita, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. En las menas, el hierro está presente como el ion $3+$ o como los iones $2+$ y $3+$ como en el caso de la magnetita. El aluminio siempre está presente en el estado de oxidación $+3$. 23.9 Una mena consiste en un poco del material que queremos (calcopirita, $CuFeS_2$) y mucho de otro material no deseado (gangas). 23.11 (a) $Cr_2O_3(s) + 6 Na(l) \longrightarrow 2 Cr(s) + 3 Na_2O(s)$

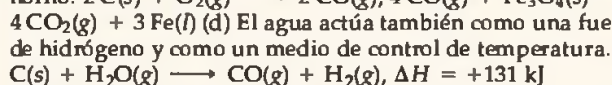
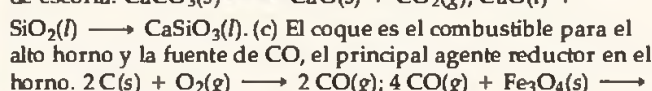
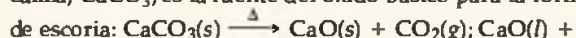
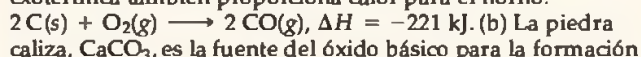


23.13 (a) $SO_3(g)$ (b) $CO(g)$ proporciona un ambiente reductor para la transformación de Pb^{2+} a Pb . (c) $PbSO_4(s) \longrightarrow PbO(s) + SO_3(g)$; $PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(s) + CO_2(g)$

23.15 $\Delta H^\circ = -65.7 \text{ kJ}$; $\Delta G^\circ = -325.9 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 15.9 \text{ J/K}$. Tanto el ΔH° como el ΔG° son negativos; la reacción es exotérmica y espontánea bajo condiciones estándar a $25^\circ C$.

23.17 El agente reductor principal es el CO, formado por la oxidación parcial del coque (C) con el que se carga el horno. $Fe_2O_3(s) + 3 CO(g) \longrightarrow 2 Fe(l) + 3 CO_2(g)$; $Fe_3O_4(s) + 4 CO(g) \longrightarrow 3 Fe(l) + 2 CO_2(g)$

23.19 (a) El aire sirve principalmente para oxidar el coque a CO; esta reacción exotérmica también proporciona calor para el horno:



23.21 Para purificar electroquímicamente el cobalto puro, se utiliza una celda electrolítica en la que el metal crudo es el ánodo, una lámina delgada de cobalto puro es el cátodo y el electrolito es una disolución acuosa de una sal de cobalto soluble como el $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$. La reducción de agua no ocurre debido a los efectos cinéticos. Reacción del ánodo: $Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + 2e^-$; reacción del cátodo: $Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$

23.23 El sodio es metálico; cada átomo está unido a muchos otros. Cuando la red metálica se distorsiona, muchos enlaces permanecen intactos. En el caso del NaCl las fuerzas iónicas son intensas y los iones se acomodan en arreglos muy regulares. Las fuerzas iónicas tienden a romperse a lo largo de ciertos planos divididos del sólido y la sustancia no tolera mucha distorsión antes de resquebrajarse.

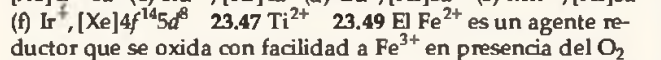
23.25 En el modelo del mar de electrones, los electrones de valencia se mueven alrededor de la red metálica, aunque los átomos del metal permanecen más o menos en una posición fija. Bajo la influencia de un potencial aplicado, los electrones tienen la libertad de moverse a través de la estructura, originando la conductividad térmica y eléctrica. 23.27 Al movernos de izquierda a derecha en el periodo, la masa atómica y la Z_{ef} aumentan. El aumento en la Z_{ef} da pie a radios atómicos de enlace más pequeños y a distancias de enlace metal-metal más cortas. Parece que la magnitud del enlace metal-metal aumenta en la serie, lo que es consistente con una mayor ocupación de la banda de enlace conforme los electrones de valencia aumentan hasta 6. El au-

mento de la intensidad del enlace metal-metal en la serie es quizá el factor más importante que influye en el aumento de la densidad. 23.29 (a) Ag (b) Zn. La ductibilidad disminuye conforme aumenta la fuerza del enlace metal-metal, produciendo una red rígida menos susceptible a la distorsión. 23.31 El estaño blanco tiene una estructura característica de un metal, mientras que el estaño gris tiene la estructura del diamante característica de los semiconductores del grupo 4A. El estaño blanco metálico tiene la distancia de enlace más grande debido a que los electrones de valencia están compartidos con doce vecinos cercanos, en lugar de estar localizados en cuatro enlaces como en el caso del estaño gris. 23.33 Una aleación contiene átomos de más de un elemento y tiene las propiedades de un metal. En una aleación en disolución, los componentes están dispersos al azar. En una aleación heterogénea los componentes no están dispersos y pueden distinguirse en un nivel macroscópico. En un compuesto intermetálico, los componentes han interactuado para formar una sustancia compuesta, como en el Cu_3As . 23.35 (a) Aleación intersticial (b) aleación en disolución (c) compuesto intermetálico 23.37 Átomos aislados: (b) y (f); metal voluminoso: (a), (c), (d) y (e). Aunque parece que el radio atómico es una propiedad de átomos aislados, sólo puede medirse en una muestra voluminosa.

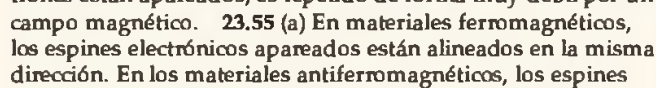
23.39 El Hf tiene una subcapa $4f$ completa, mientras que el Zr no la tiene. El aumento en Z que acompaña el llenado de los orbitales $4f$, junto con el escudamiento adicional de los electrones de valencia, contrarresta el efecto típico de un valor más grande de n para los electrones de valencia del Hf. Por lo tanto, el radio atómico del Hf es aproximadamente igual al del Zr, el elemento que se encuentra arriba de éste en el grupo 4B.

23.41 (a) ScF_3 (b) CoF_3 (c) ZnF_2 (d) MoF_6 23.43 El cromo, $[Ar]4s^1 3d^5$, tiene seis electrones de valencia, algunos de los cuales o todos pueden estar involucrados en enlaces y dar pie a múltiples estados de oxidación estables. El Al, $[Ne]3s^2 3p^1$, sólo tiene tres electrones de valencia, los cuales se pierden o se comparten durante la formación de enlaces y producen exclusivamente el estado $+3$.

23.45 (a) Cr^{3+} , $[Ar]3d^3$ (b) Au^{3+} , $[Xe]4f^{14} 5d^8$ (c) Ru^{2+} , $[Kr]4d^6$ (d) Cu^+ , $[Ar]3d^{10}$ (e) Mn^{4+} , $[Ar]3d^3$ (f) Ir^+ , $[Xe]4f^{14} 5d^8$ 23.47 Ti^{2+} 23.49 El Fe^{2+} es un agente reductor que se oxida con facilidad a Fe^{3+} en presencia del O_2 del aire.



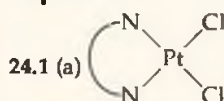
23.53 Los electrones desapareados de un material paramagnético ocasiona que sea atraído de forma débil hacia un campo magnético. Un material diamagnético, en el que todos los electrones están apareados, es repelido de forma muy débil por un campo magnético. 23.55 (a) En materiales ferromagnéticos, los espines electrónicos apareados están alineados en la misma dirección. En los materiales antiferromagnéticos, los espines apareados están alineados en direcciones opuestas y los espines opuestos se cancelan de forma exacta. En el caso de los materiales ferrimagnéticos los espines apareados se alinean en direcciones opuestas pero los espines opuestos no se cancelan. (b) Los materiales antiferromagnéticos no tienen espín electrónico neto y no pueden utilizarse para hacer imanes permanentes.



23.59 $CO(g)$: $Pb(s)$; $H_2(g)$: $Fe(s)$; $Zn(s)$: $Au(s)$ 23.62 De acuerdo con su potencial de reducción, el Te es menos activo y más difícil de oxidar que el Cu. Mientras que el Cu se oxida desde el ánodo crudo durante la electrorrefinación, el Te no se oxidará. Es probable que se acumule junto con otras impurezas menos activas que el Cu en el lodo anódico. 23.67 La E° se

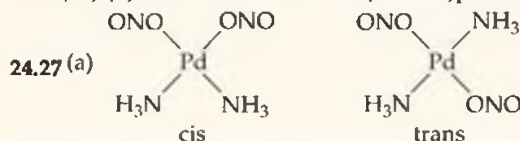
volverá más negativa conforme la estabilidad (valor K_f) del complejo aumente. 23.71 (a) $\text{Mn(s)} + 2 \text{HNO}_3(\text{ac}) \longrightarrow \text{Mn(NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$ (b) $\text{Mn(NO}_3)_2(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{NO}_2(\text{g})$ (c) $\text{MnO}_2(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ (d) $2 \text{MnCl}_2(\text{s}) + 9 \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{MnF}_3(\text{s}) + 4 \text{ClF}_3(\text{g})$ 23.73 (a) Aislante (b) semiconductor (c) conductor metálico (d) conductor metálico (e) aislante (f) conductor metálico 23.74 (a) $6.7 \times 10^8 \text{ g SO}_2$ (b) 2.3 mol Cu/mol Fe (c) CuO y Fe_2O_3 (d) $\text{Cu}_2\text{S(s)} + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CuO(s)} + \text{SO}_2(\text{g})$; $4 \text{FeS(s)} + 7 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4 \text{SO}_2(\text{g})$ 23.76 $7.3 \times 10^2 \text{ g Ni}^{2+}(\text{ac})$ 23.79 $K = 1.6 \times 10^6$ 23.82 (a) El potencial de reducción estándar del $\text{H}_2\text{O(l)}$ es mucho mayor que el del $\text{Mg}^{2+}(\text{ac})$ ($-0.83 \text{ V vs. } -2.37 \text{ V}$). En disolución acuosa, el $\text{H}_2\text{O(l)}$ se reduciría preferentemente y no se obtendría Mg(s) . (b) $1.0 \times 10^3 \text{ kg Mg}$ 23.85 La densidad del Ni puro es 8.86 g/cm^3 ; la densidad del Ni_3Al es 7.47 g/cm^3 . En el Ni_3Al , uno de cada cuatro átomos de Ni es reemplazado por un átomo de Al más ligero. La masa del contenido de Ni_3Al de la celda unitaria es $\sim 85\%$ del Ni puro y las densidades muestran la misma relación.

Capítulo 24

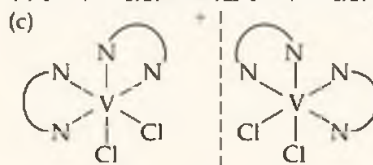


(b) número de coordinación = 4, geometría de coordinación = cuadrada plana (c) número de oxidación = +2 24.4 Las estructuras (3) y (4) son idénticas a (1); (2) y (5) son isómeros geométricos de (1). 24.6 La disolución amarilla-naranja absorbe azul-violeta; la disolución verde-azulada absorbe rojo-naranja. 24.9 (a) En la teoría de Werner, la *valencia primaria* es la carga del catión metálico en el centro del complejo. La *valencia secundaria* es el número de átomos unidos o coordinados al ion metálico central. Los términos modernos para estos conceptos son estado de oxidación y número de coordinación, respectivamente. (b) Los ligandos son las bases de Lewis en interacciones metal-ligando. Como tal, deben poseer al menos un par de electrones no compartidos. El NH_3 tiene un par de electrones no compartidos, pero el BH_3 , con menos de 8 electrones alrededor del B, no tiene pares de electrones no compartidos y no puede actuar como un ligando. 24.11 (a) +2 (b) 6 (c) 2 moles de AgBr(s) precipitarán por cada mol de complejo. 24.13 (a) Número de coordinación = 4, número de oxidación = +2 (b) 5, +4 (c) 6, +3 (d) 5, +2 (e) 6, +3 (f) 4, +2 24.15 (a) 4 Cl^- (b) 4 Cl^- , 1 O^{2-} (c) 4 N, 2 Cl^- (d) 5 C (e) 6 O (f) 4 N 24.17 (a) Un ligando monodentado se une a un metal mediante un átomo, un ligando bidentado se une a través de dos átomos. (b) Tres ligandos bidentados llenan la esfera de coordinación de un complejo con seis coordinados. (c) Un ligando tridentado tiene al menos tres átomos con pares de electrones no compartidos en la orientación correcta para unirse de manera simultánea con uno o más iones metálicos. 24.19 (a) La orto-fenantrolina, o-fen, es bidentado (b) el oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, es bidentado (c) el etilendiamintetraacetato, EDTA, es pentadentado (d) la etilendiamina, en, es bidentado. 24.21 (a) El término *efecto quelato* se refiere a la estabilidad especial asociada con la formación de un complejo metálico que contiene un ligando polidentado (quelato) con respecto a un complejo que sólo contiene ligandos monodentados. (b) El aumento en la entropía, $+\Delta S$, asociado con la sustitución de un ligando quelatante por dos o más ligandos monodentados en general da lugar al efecto quelato. Las reacciones químicas con $+\Delta S$ tienden a ser espontáneas, tienen un ΔG negativo y grandes valores de K . (c) Los ligandos polidentados se utilizan como *agentes sequestrantes* para unir iones metálicos y evitar que experimenten reacciones químicas no deseadas sin

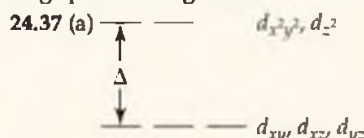
quitarlos de la disolución. 24.23 (a) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{SO}_4$ (c) $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ (d) $\text{K}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$ (e) $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{HgI}_4]$ 24.25 (a) cloruro de tetraaminodiclororodio (III) (b) hexaclorotitanato(IV) de potasio (c) tetraclorooxomolibdeno(VI) (d) bromuro de tetraacuo(oxalato)platino(IV)



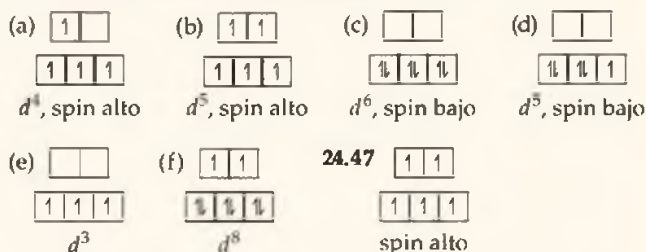
(b) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$



(d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]\text{Br}$ 24.29 Sí. Ningún estereoisómero estructural es posible para un complejo tetraédrico de la forma MA_2B_2 . El complejo debe ser cuadrado plano con isómeros geométricos cis y trans. 24.31 (a) Un isómero (b) isómeros trans y cis con ángulos de 180° y 90° $\text{Cl}-\text{Ir}-\text{Cl}$ respectivamente (c) isómeros trans y cis con 180° y 90° $\text{Cl}-\text{Fe}-\text{Cl}$, respectivamente. El isómero cis es ópticamente activo. 24.33 (a) La luz visible tiene longitudes de onda entre 400 y 700 nm. (b) Los colores complementarios son opuestos entre sí en la rueda de color de un pintor. (c) Un complejo metálico con color absorbe la luz visible de su color complementario. (d) 196 kJ/mol 24.35 La mayoría de la atracción entre un ion metálico y un ligando es electrostática. Ya sea por una interacción ion-ion o ion-dipolo, el ligando es fuertemente atraído hacia el centro del metal y puede modelarse como una carga puntual negativa.

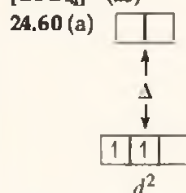
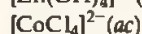
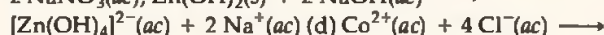
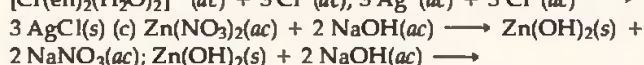
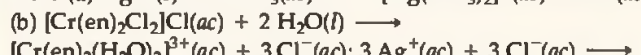
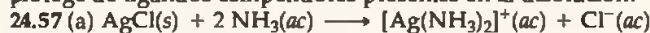


(b) La magnitud de Δ y la energía de la transición $d-d$ para un complejo d^1 son iguales. (c) $\Delta = 203 \text{ kJ/mol}$ 24.39 Un color amarillo se debe a la absorción de luz de aproximadamente 400 a 430 nm, un color azul a la absorción de luz de cerca de los 620 nm. La longitud de onda más corta corresponde a una transición electrónica de energía más elevada y a un valor más grande de Δ . El ciano es un ligando de campo más fuerte y esperamos que sus complejos tengan valores de Δ más grandes que los complejos acuo. 24.41 (a) Ti^{3+} , d^1 (b) Co^{3+} , d^6 (c) Ru^{3+} , d^5 (d) Mo^{5+} , d^1 (e) Re^{3+} , d^4 24.43 (a) Mn, $[\text{Ar}]4s^23d^5$; Mn^{2+} , $[\text{Ar}]3d^5$; 1 electrón desapareado (b) Ru, $[\text{Kr}]5s^14d^7$; Ru^{2+} , $[\text{Kr}]4d^6$; 0 electrones desapareados (c) Rh, $[\text{Kr}]5s^14d^8$; Rh^{2+} , $[\text{Kr}]4d^7$; 1 electrón desapareado 24.45 Todos los complejos de este ejercicio son octaédricos con seis coordinados.



24.49 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ 24.52 (a) [24.51(a)] nitrato de cis-

tetraminodiacuocobalto(II); [24.51(b)] acuopentaclororutenato(III) de sodio; [24.51(c)] *trans*-diacuobisoxalato cobaltato(III) de amonio; [24.51(d)] *cis*-diclorobisetilendiaminarutenio(II) (b) Sólo el complejo en 24.51(d) es ópticamente activo. Las imágenes especulares de (a)-(c) pueden superponerse en la estructura original. Los ligandos quelatantes de (d) evitan que sus enantiómeros sean superponibles. 24.54 (a) En un complejo cuadrado plano, si uno de los pares de ligandos es *trans*, los dos sitios de coordinación restantes también son *trans* entre sí. El ligando bidentado etilendiamina es demasiado corto para ocupar sitios de coordinación *trans*, por lo que el isómero *trans* del [Pt(en)Cl₂] es desconocido. (b) El requerimiento estérico mínimo para un ligando *trans* bidentado es una cadena de longitud media entre los dos átomos de coordinación que ocuparán las posiciones *trans*. Es mucho más probable que un ligando polidentado como el EDTA ocupe posiciones *trans*, ya que asegura el ion metálico en un lugar con varios sitios de coordinación y lo protege de ligandos competidores presentes en la disolución.

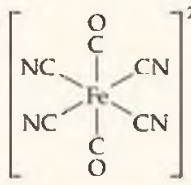


(b) El complejo absorbe luz visible con $\lambda = hc/\Delta$ y promueve a uno de los electrones *d* hacia un orbital *d* de mayor energía. Las longitudes de onda restantes se reflejan o transmiten; la combinación de estas longitudes de onda es el color que vemos.

(c) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorberá luz con mayor energía debido a que tiene una Δ mayor que $[\text{VF}_6]^{3-}$. El H_2O está en medio de la serie espectroquímica y ocasiona una Δ mayor que el F^- , un ligando de campo débil. 24.62 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, amarillo;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, rosa; $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, azul 24.64 (a) El término iso-electrónico significa que los tres iones tienen el mismo número de electrones de valencia y la misma configuración electrónica.

(b) Los tres átomos metálicos se encuentran en sus estados de oxidación máxima y no tienen electrones *d*, por lo que no debe haber transiciones *d-d*. (c) La transición de transferencia de carga ligando a metal ocurre cuando un electrón de un orbital lleno correspondiente a un ligando es excitado hacia un orbital *d* vacío del metal. (d) Los compuestos aparentan el color complementario de la luz que absorben. El permanganato parece púrpura debido a que absorbe luz amarilla de 565 nm. El cromato aparece amarillo debido a que absorbe luz violeta de aproximadamente 420 nm. La longitud de onda de la transición TCLM para el cromato es más pequeña que la del permanganato. (e) Sí. Un compuesto blanco indica que no se absorbe luz visible. Al movemos hacia la izquierda en la tabla periódica del Mn al Cr, la longitud de onda del TCLM disminuye. Esto es consistente con que el ion que contiene V, más hacia la izquierda en la tabla, tiene una TCLM en una longitud de onda incluso más corta en la región ultravioleta del espectro.

24.66 (a) 

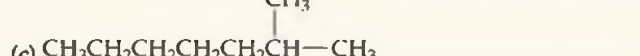
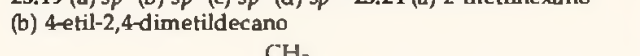
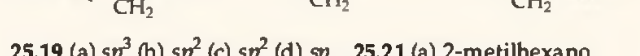
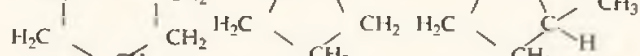
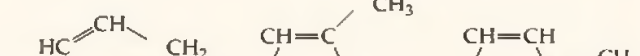
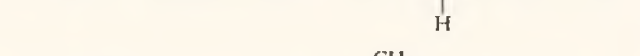
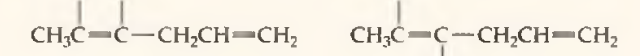
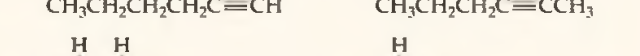
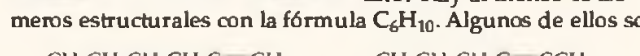
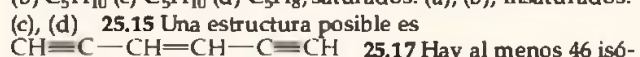
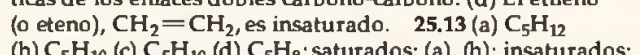
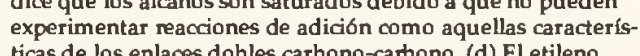
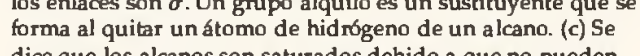
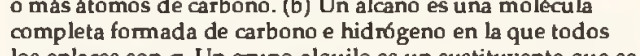
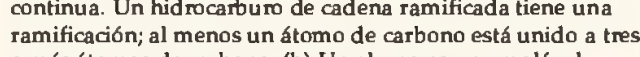
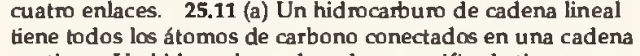
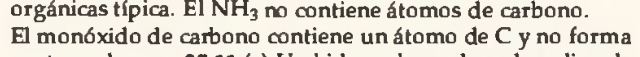
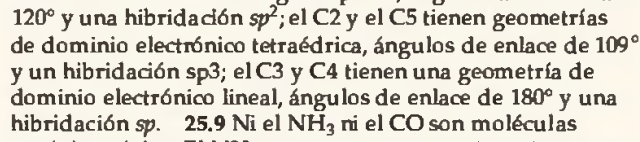
(b) dicarboniltetraciano ferrato(II) de sodio (c) +2, 6 electrones *d* (d) Esperamos que el complejo tenga un espín bajo. El cianuro y el carbonilo están en posiciones altas en la serie espectroquímica, lo que significa que el complejo tendrá una gran separación Δ característica de los complejos de espín bajo. 24.71 En la anhidrasa carbónica, el Zn^{2+} es el ácido de Lewis, contrarrestando la densidad electrónica del H_2O , la base de Lewis. El enlace $\text{O}-\text{H}$ está polarizado y el H se vuelve más ionizable, más ácido que el solvente voluminoso. 24.73 $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{ox})_2\text{Br}_2]$ 24.75 La fórmula química es $[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$. Éste es un complejo cuadrado plano de Pd(II) eléctricamente neutro, un no electrolito cuyas disoluciones no conducen la electricidad. Como el momento dipolar es cero, debe ser un isómero *trans*. 24.77 47.3 mg Mg^{2+}/L , 53.4 mg Ca^{2+}/L 24.80 $\Delta E = 3.02 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}$, $\lambda = 657 \text{ nm}$. El complejo absorberá en la luz visible aproximadamente 660 nm y parece azul verdoso.

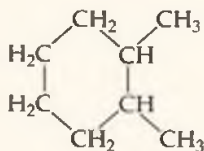
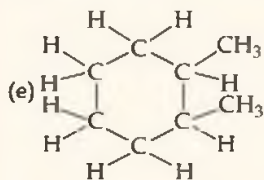
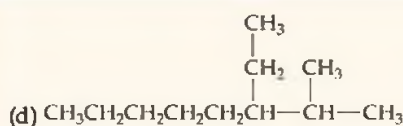
Capítulo 25

25.1 Las moléculas (c) y (d) son insaturadas. 25.3 El compuesto (b), el cual tiene enlaces por puente de hidrógeno tiene el punto de ebullición más alto. 25.5 (a) La molécula (i), disacárido (b) la molécula (iv), aminoácido (c) la molécula (iii), base orgánica (d) la molécula (v), alcohol (e) la molécula (ii), ácido graso 25.7 Numerando desde la derecha sobre la fórmula estructural condensada, el C1 tiene una geometría de dominio electrónico trigonal plana, ángulos de enlace de 120° y una hibridación sp^2 ; el C2 y el C5 tienen geometrías de dominio electrónico tetraédrica, ángulos de enlace de 109° y una hibridación sp^3 ; el C3 y C4 tienen una geometría de dominio electrónico lineal, ángulos de enlace de 180° y una hibridación sp .

25.9 Ni el NH_3 ni el CO son moléculas orgánicas típicas. El NH_3 no contiene átomos de carbono.

El monóxido de carbono contiene un átomo de C y no forma cuatro enlaces. 25.11 (a) Un hidrocarburo de cadena lineal tiene todos los átomos de carbono conectados en una cadena continua. Un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una ramificación; al menos un átomo de carbono está unido a tres o más átomos de carbono. (b) Un alcano es una molécula completa formada de carbono e hidrógeno en la que todos los enlaces son σ . Un grupo alquilo es un sustituyente que se forma al quitar un átomo de hidrógeno de un alcano. (c) Se dice que los alcanos son saturados debido a que no pueden experimentar reacciones de adición como aquellas características de los enlaces dobles carbono-carbono. (d) El etileno (o eteno), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, es insaturado. 25.13 (a) C_5H_{12} (b) C_5H_{10} (c) C_5H_{10} (d) C_5H_8 ; saturados: (a), (b); insaturados: (c), (d) 25.15 Una estructura posible es $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 25.17 Hay al menos 46 isómeros estructurales con la fórmula C_6H_{10} . Algunos de ellos son

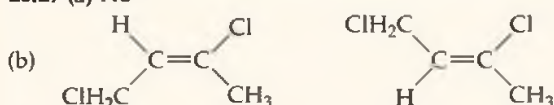




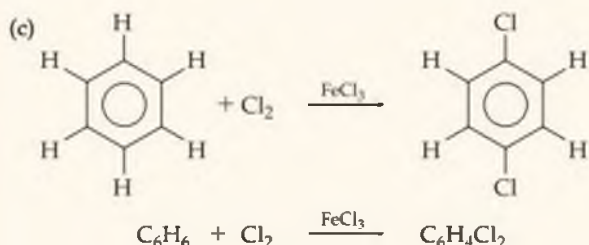
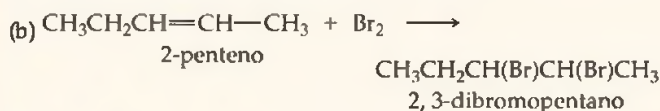
25.23 (a) 2,3-dimetilheptano (b) *cis*-6-metil-3-octeno (c) *para*-dibromobenceno (d) 4,4-dimetil-1-hexino (e) metilciclobutano

25.25 La isomería geométrica en los alquenos es el resultado de la rotación restringida en torno al enlace doble. En el caso de los alcanos los sitios de enlace son intercambiables por la libertad de rotación en torno a los enlaces sencillos C—C. En los alquinos sólo hay un sitio adicional de enlace en un carbono con enlaces triples, por lo que no hay isomería.

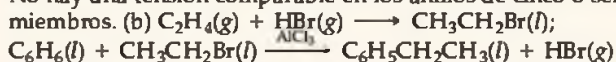
25.27 (a) No



(c) no (d) no 25.29 65 25.31 (a) Una reacción de adición es la adición de algún reactivo a los dos átomos que forman un enlace múltiple. En una reacción de sustitución un átomo o grupo de átomos reemplazan a otro átomo. Los alquenos en general experimentan la adición, mientras que los hidrocarburos aromáticos experimentan la sustitución.



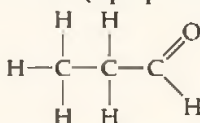
25.33 (a) Los ángulos de 60° C—C—C del anillo de ciclopropano ocasionan la tensión que genera la fuerza impulsora de las reacciones que dan como resultado la apertura del anillo. No hay una tensión comparable en los anillos de cinco o seis miembros.



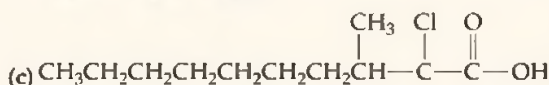
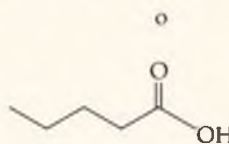
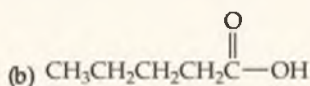
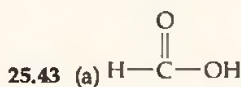
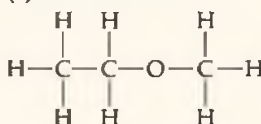
25.35 No necesariamente. Que las dos leyes de velocidad sean de primer orden con respecto a ambos reactivos y de segundo orden general indica que el complejo activado en la etapa determinante de la velocidad en cada mecanismo es bimolecular y contiene una molécula de cada reactivo. Esto por lo general es una indicación de que los mecanismos son los mismos, pero no elimina la posibilidad de diferentes etapas rápidas, o un orden distinto de etapas elementales.

25.37 $\Delta H_{\text{comb}}/\text{mol CH}_2$ para el ciclopropano = 696.3 kJ, para el ciclopentano = 663.4 kJ. El $\Delta H_{\text{comb}}/\text{grupo CH}_2$ para el ciclopropano es mayor debido a que el C_3H_6 contiene un anillo tensionado. Cuando ocurre la combustión, la tensión es aliviada y la energía almacenada se libera.

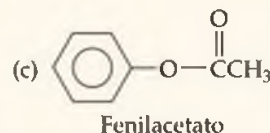
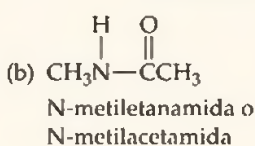
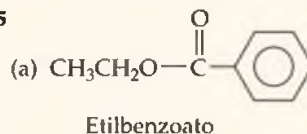
25.39 (a) Alcohol (b) amina, alqueno (c) éter (d) cetona, alqueno (e) aldehído (f) ácido carboxílico, alquino 25.41 (a) Propionaldehído (o propanal):



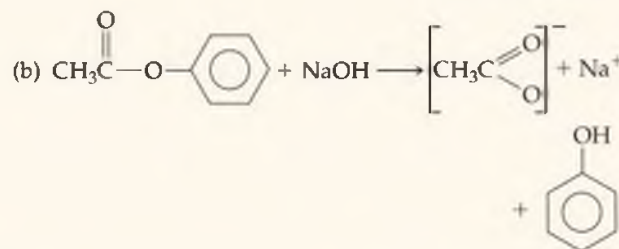
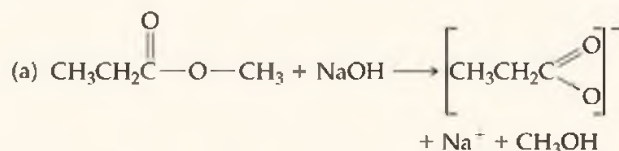
(b) etilmetiléter:



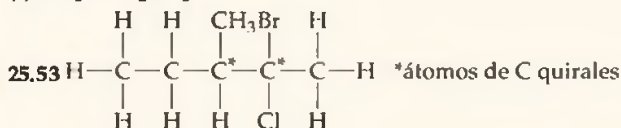
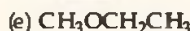
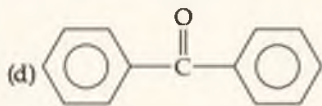
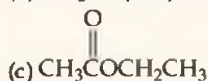
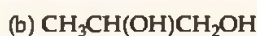
25.45



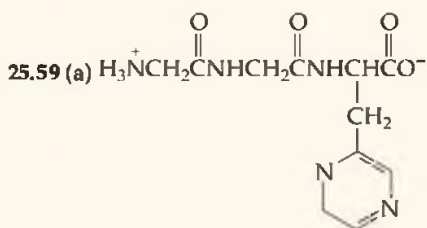
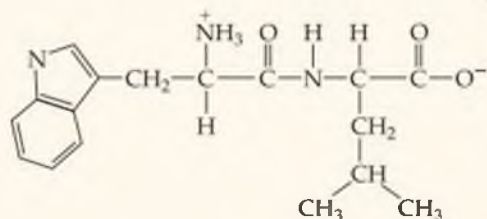
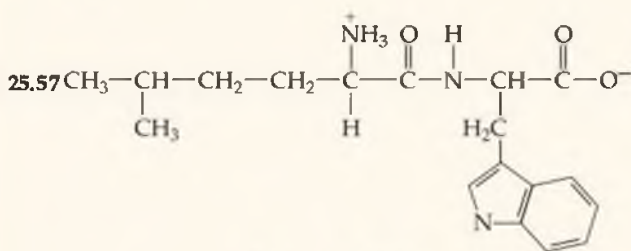
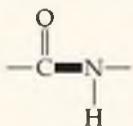
25.47



25.49 La presencia de los grupos —OH y —C=O en el ácido acético puro nos lleva a concluir que será una sustancia con enlaces por puente de hidrógeno muy fuertes. El que los puntos de fusión y ebullición del ácido acético puro sean más elevados que los del agua, una sustancia que sabemos que tiene enlaces por puente de hidrógeno muy fuertes, respalda esta conclusión. 25.51 (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

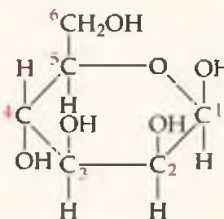
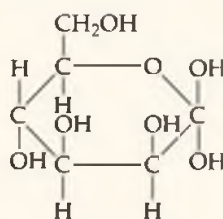


25.55 (a) Un aminoácido α contiene un grupo NH_2 unido al carbono adyacente al grupo ácido carboxílico. (b) En la formación de proteínas, los aminoácidos experimentan una reacción de condensación entre el grupo amino de una molécula y el grupo ácido carboxílico de otra para formar el vínculo amida. (c) El enlace que vincula los aminoácidos en las proteínas se conoce como enlace peptídico.

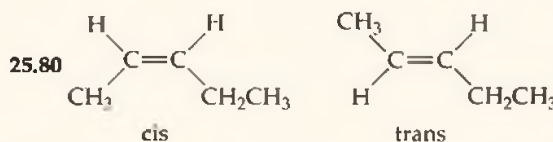
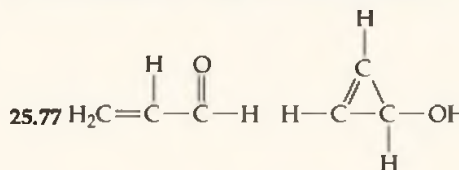


(b) Son posibles tres tripéptidos: Gly-Gly-His, GGH; Gly-His-Gly, GHG; His-Gly-Gly, HGG. 25.61 La estructura primaria de una proteína se refiere a la secuencia de aminoácidos en la cadena. La estructura secundaria es la configuración (helicoidal, plegada, abierta) de la cadena proteínica. La estructura terciaria es la forma general de la proteína determinada por la forma como se pliegan los segmentos. (b) La cristalografía de rayos X es la técnica principal y la preferida para determinar la estructura de las proteínas. 25.63 (a) Los carbohidratos, o azúcares, son polihidroxialdehídos o cetonas compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno. Se derivan principalmente de las plantas y son una fuente importante de alimentos para los animales.

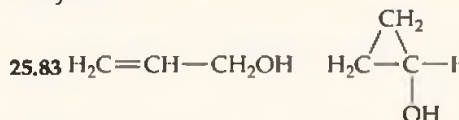
(b) Un monosacárido es una molécula de azúcar sencilla que no puede descomponerse en moléculas de azúcar más pequeñas por medio de hidrólisis. (c) Un disacárido es un carbohidrato compuesto por dos unidades de azúcar sencillas. La hidrólisis divide un disacárido en dos monosacáridos. (d) Un polisacárido es un polímero compuesto por muchas unidades sencillas de azúcar. 25.65 La fórmula empírica de la celulosa es $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Como en el glucógeno, la forma de anillo de seis miembros de la glucosa forma la unidad monomérica que es la base del polímero celulosa. En la celulosa, las unidades monoméricas de glucosas están unidas por enlaces β . 25.67 (a) En la forma lineal de la manosa, el carbono aldehídico es el C1. Los átomos de carbono 2, 3, 4 y 5 son quirales debido a que cada uno tiene cuatro grupos distintos. (b) Tanto la forma α (izquierda) como la β (derecha) son posibles.



25.69 Dos tipos importantes de lípidos son las grasas y los ácidos grasos. Estructuralmente los ácidos grasos son ácidos carboxílicos con una cadena de hidrocarburos de más de cuatro átomos de carbono (en general 16-20 átomos de carbono). Las grasas son ésteres formados por la condensación de un alcohol, con frecuencia el glicerol y un ácido graso. Los fosfolípidos son ésteres de glicerol formados a partir de un ácido fosfórico [$\text{RPO}(\text{OH})_2$] y dos moléculas de ácidos grasos (RCOOH). En el pH corporal, el grupo fosfato es desprotonado y tiene una carga negativa. Las cadenas de hidrocarburos largas no polares no se mezclan fácilmente con el agua, pero interactúan con las cadenas no polares de otras moléculas de fosfolípidos para formar el interior de una bicapa. Las cabezas de fosfatos con carga interactúan con moléculas polares de agua en el exterior de la bicapa. 25.71 Las purinas, con la nube electrónica y la masa molar más grandes, tendrán fuerzas de dispersión mayores que las pirimidinas en disolución acuosa. 25.73 5' -TACG-3' 25.75 El filamento complementario para 5' -GCATTGGC-3' es 3' -CGTAACCG-5'.



El ciclopentano no presenta isomería cis-trans debido a que la existencia del anillo exige que los enlaces $\text{C}-\text{C}$ sean cis entre uno y otro.

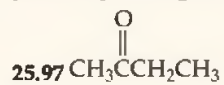


Las estructuras con el grupo $-\text{OH}$ unido a un átomo de carbono alqueno se conocen como "alcoholes vinílicos" y no son

R-38 RESPUESTAS A EJERCICIOS SELECCIONADOS

la forma principal en el equilibrio 25.85 (a) Aldehído, trans-alqueno, cis-alqueno (b) éter, alcohol, alqueno, amina (dos de éstas, una alifática y una aromática) (c) cetona (dos de éstas), amina (dos de éstas) (d) amida, alcohol (aromático)
25.91 Glu-Cys-Gly es el único orden posible. El ácido glutámico tiene dos grupos carboxilo que pueden formar un

enlace peptídico con la cisteína, por lo que hay dos estructuras posibles para el glutatión.



Respuestas a “Piénselo un poco”



Capítulo 1

página 3 (a) Aproximadamente 100 elementos, (b) átomos y moléculas.

página 6 Oxígeno, O.

página 8 La molécula de agua contiene átomos de dos elementos diferentes, hidrógeno y oxígeno. Un compuesto consiste en dos o más elementos diferentes.

página 11 (a) Es un cambio químico debido a que se forma una nueva sustancia. (b) Es un cambio físico debido a que el agua sólo cambia su estado físico y no su composición.

página 14 1 pg, lo cual es igual a 10^{-12} g.

página 17 $2.5 \times 10^2 \text{ m}^3$. El volumen de un objeto rectangular es largo $\times$ ancho $\times$ altura. Las unidades de volumen, de acuerdo con el SI de unidades de longitud, m, son m^3 . 5.77 L/s es una unidad derivada diferente debido a que contiene tiempo en el denominador.

página 20 (b) Es inexacta debido a que es una cantidad medida. Tanto (a) como (c) son exactas; (a) involucra el conteo y (c) es un valor definido.

página 26 Siempre que sea posible debemos evitar el uso de un factor de conversión que tenga menos cifras significativas que los datos cuyas unidades van a ser convertidas. Es mejor utilizar al menos una cifra significativa de más en el factor de conversión que en los datos, que fue lo que hicimos en el Ejercicio resuelto 1.9.

Capítulo 2

página 39 (a) La ley de las proporciones múltiples. (b) El segundo compuesto debe contener dos átomos de oxígeno por cada átomo de carbono (es decir, el doble de átomos de carbono que el primer compuesto).

página 43 (arriba) La mayoría de las partículas α pasan a través de la laminilla sin ser desviadas, debido a que casi todo el volumen de los átomos que componen la laminilla es espacio vacío.

página 43 (abajo) (a) El átomo tiene 15 electrones ya que los átomos tienen el mismo número de electrones y protones. (b) Los protones se encuentran en el núcleo del átomo.

página 47 Cualquier átomo individual de cromo debe ser uno de los isótopos de ese elemento. El isótopo mencionado tiene una masa de 52.94 uma y es probable que se trate del ^{53}Cr . El peso atómico difiere de la masa de cualquier átomo en particular debido a que es la masa atómica promedio de los isótopos presentes en la naturaleza del elemento.

página 51 (a) Cl, (b) tercer periodo y grupo 7A, (c) 17, (d) no metal.

página 54 (a) C_2H_6 , (b) CH_3 , (c) probablemente el modelo de esferas y barras debido a que los ángulos entre las barras indican los ángulos entre los átomos.

página 58 Escribimos las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos. Por lo tanto, la fórmula es CaO .

página 60 Los metales de transición pueden formar más de un tipo de catión y, por lo tanto, las cargas de estos iones se indican de manera explícita con números romanos: el ion cromo(II) es Cr^{2+} . Por otra parte, el calcio siempre forma el ion Ca^{2+} , por lo que no hay necesidad de distinguirlo de otros iones de calcio con cargas distintas.

página 61 Una terminación *-uro* por lo regular significa un anión monoatómico, aunque hay algunos aniones con

dos átomos que también se nombran de esta manera.

Una terminación *-ato* indica un oxianión. Los oxianiones más comunes tienen la terminación *-ato*. Una terminación *-ito* también indica un oxianión, pero uno que tiene menos O que el anión cuyo nombre termina en *-ato*.

página 62 BO_3^{3-} y SiO_4^{4-} . El borato tiene tres átomos de O, como los otros oxianiones del segundo periodo de la figura 2.27, y su carga es $3-$, de acuerdo con la tendencia de aumento de carga negativa conforme nos movemos hacia la izquierda en el periodo. El silicato tiene cuatro átomos de O, como los otros oxianiones del tercer periodo de la figura 2.27, y su carga es $4-$, también de acuerdo con la tendencia de aumento de carga conforme nos movemos hacia la izquierda.

Capítulo 3

página 80 Cada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiene 1 Mg, 2 O y 2 H; por lo tanto, 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ representa 3 Mg, 6 O y 6 H.

página 84 El producto es un compuesto iónico que involucra Na^+ y S^{2-} , y por lo tanto su fórmula química es Na_2S .

página 91 (a) Un mol de glucosa. Por inspección de sus fórmulas químicas vemos que la glucosa tiene más átomos de hidrógeno y oxígeno que el agua, y además tiene átomos de carbono; por lo tanto, una molécula de glucosa tiene una masa mayor que una molécula de agua. (b) Ambos contienen el mismo número de moléculas debido a que un mol de cada sustancia contiene 6.02×10^{23} moléculas.

página 98 Hay incertidumbres experimentales en las mediciones.

página 99 3.14 moles, ya que $2 \text{ mol H}_2 = 1 \text{ mol O}_2$ de acuerdo con la estequiometría de la reacción química.

página 100 El número de gramos de producto formado es la suma de las masas de los dos reactivos, 50 g. Cuando dos sustancias reaccionan en una reacción de combinación sólo una sustancia se forma como producto. De acuerdo con la ley de la conservación de la masa, la masa del producto debe ser igual a las masas de los dos reactivos.

Capítulo 4

página 122 (a) $\text{K}^+(\text{ac})$ y $\text{CN}^-(\text{ac})$, (b) $\text{Na}^+(\text{ac})$ y $\text{ClO}_4^-(\text{ac})$.

página 123 MgBr_2 , ya que da origen a iones en disolución.

página 127 Sí, el ion Na^+ . Aparece como reactivo y como producto en el mismo estado, y cambia para formar una nueva sustancia.

página 129 Tres. Cada grupo COOH se ionizará parcialmente en agua para formar $\text{H}^+(\text{ac})$.

página 130 HBr .

página 135 $\text{SO}_2(\text{g})$.

página 137 (a) Ne, (b) 0.

página 142 $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})$. En la tabla 4.5 la capacidad de reducción de los iones aumenta conforme se desciende por la tabla.

página 144 La disolución $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ de sucrosa está más concentrada; es decir, tiene el valor más grande de molaridad. A menor valor de x en 10^{-x} , mayor valor de 10^{-x} .

página 148 La molaridad disminuye a 0.25 M. La molaridad es directamente proporcional al número de moles de soluto (no cambió) e inversamente proporcional al volumen de la disolución en litros. Al duplicar el volumen, cambian moles/V a moles/2V y la molaridad se reduce a la mitad.

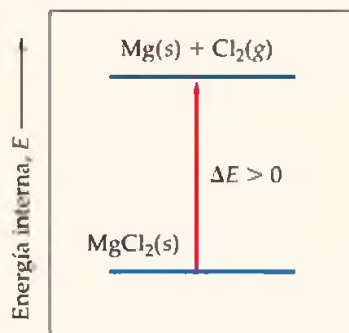
página 150 12.50 mL. La estequiometría de la reacción entre el HBr y el NaOH muestra una relación molar 1:1. La concentración dada de NaOH es el doble de la del HBr y, por lo tanto, un volumen dado de NaOH contiene el doble de moles de soluto que un volumen equivalente de HBr. Por lo tanto, el volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia es la mitad del volumen original de HBr.

Capítulo 5

página 167 (a) Energía cinética, (b) energía potencial, (c) calor, (d) trabajo.

página 168 Sistema abierto. Los seres humanos intercambiamos materia y energía con el entorno.

página 171



página 172 Endotérmica. En la figura 5.5, el estado final tiene una energía interna mayor que el estado inicial y ésta es una característica de un proceso endotérmico. Además, la figura muestra $\Delta E > 0$ lo que significa que la energía fluye hacia el sistema desde el entorno.

página 173 El saldo (estado actual) no depende de las formas en que se ha transferido el dinero a la cuenta o de los gastos hechos con retiros de dinero de la cuenta. Sólo depende del total neto de todas las transacciones.

página 175 (arriba) No. Si ΔV es cero, entonces la expresión $w = -P\Delta V$ también es cero.

página 175 (abajo) Nos proporciona una función de estado que nos permite enfocarnos en el flujo de calor, el cual es más fácil de medir que el trabajo que acompaña al proceso.

página 178 Los coeficientes indican los números de moles de reactivos y productos que dan lugar al cambio de entalpía mencionado.

página 181 Hg(l). Reacomodando la ecuación 5.22, tenemos $\Delta T = \frac{q}{C_s \times m}$. Cuando q y m son constantes para una serie de sustancias entonces $\Delta T = \frac{\text{constante}}{C_s}$. Por lo tanto, el elemento con el C_s más pequeño de la tabla 5.2 tiene el ΔT , más grande, el Hg(l).

página 182 (a) La energía perdida por un sistema es ganada por su entorno. (b) $q_{\text{sistema}} = -q_{\text{entorno}}$

página 186 (a) El signo de ΔH cambia. (b) La magnitud de ΔH se duplica.

página 189 $2 \text{ C(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} \quad \Delta H_f^\circ = 226.7 \text{ kJ}$

página 194 Las grasas, debido a que tienen el valor energético más grande de los tres.

Capítulo 6

página 215 No. Tanto la luz visible como los rayos X son formas de radiación electromagnética. Por lo tanto ambos

viajan a la velocidad de la luz, c . La capacidad distinta de penetrar la piel se debe a las diferentes energías de la luz visible y los rayos X, lo cual explicaremos en la siguiente sección.

página 216 Conforme aumenta la temperatura, la energía promedio de la radiación emitida aumenta. La luz blanca azulada se encuentra en el extremo de onda corta del espectro visible (aproximadamente a 400 nm), mientras que la luz roja está cerca del otro extremo del espectro visible (aproximadamente a 700 nm). Por lo tanto, la luz blanca azulada tiene una frecuencia mayor, tiene más energía y es consistente con temperaturas más elevadas.

página 218 La ultravioleta. La figura 6.4 muestra que un fotón de la región ultravioleta de la radiación electromagnética tiene una frecuencia más elevada y mayor energía que un fotón de la región infrarroja.

página 220 De acuerdo con el tercer postulado, sólo los fotones de ciertas frecuencias permitidas pueden ser absorbidos o emitidos cuando el electrón cambia de estado de energía. Las líneas del espectro corresponden a las frecuencias permitidas.

página 221 Absorbe, ya que se está moviendo de un estado de menor energía ($n = 3$) hacia uno de mayor energía ($n = 7$).

página 223 Sí, todos los objetos en movimiento producen ondas de materia, pero las longitudes de onda asociadas con objetos macroscópicos, como la pelota de béisbol, son demasiado pequeñas para poder observarlas.

página 224 Por el tamaño y masa pequeños de una partícula subatómica. El término $h/4\pi$ del principio de incertidumbre es un número muy pequeño que se vuelve importante sólo cuando consideramos objetos extremadamente pequeños, como los electrones.

página 226 Sí, hay una diferencia. La primera afirmación dice que la posición del electrón se conoce de forma exacta, lo cual viola el principio de incertidumbre. La segunda afirmación dice que hay una gran probabilidad de encontrar al electrón, pero aún existe incertidumbre sobre su posición.

página 227 Bohr propuso que el electrón del átomo de hidrógeno se mueve en una órbita circular bien definida alrededor del núcleo, lo cual viola el principio de incertidumbre. Un orbital es una función de onda que da la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio, de acuerdo con el principio de incertidumbre.

página 228 La energía de un orbital es proporcional a $-1/n^2$. La diferencia entre $-1/(2)^2$ y $-1/(1)^2$ es mucho mayor que la diferencia entre $-1/(3)^2$ y $-1/(2)^2$.

página 230 La función de probabilidad radial del orbital 4s tendrá cuatro máximos y tres nodos.

página 232 La probabilidad de encontrar al electrón cuando se trata de un orbital p es mayor en el interior del lóbulo que en los bordes, lo que corresponde a los cambios en la intensidad del color rosa.

página 233 No. Sabemos que el orbital 4s tiene mayor energía que el orbital 3s. Asimismo, sabemos que los orbitales 3d tienen mayor energía que el orbital 3s. Sin embargo, sin más información, no sabemos si el orbital 4s tiene más o menos energía que los orbitales 3d.

página 239 El orbital 6s, el cual comienza a alojar electrones en el elemento 55, Cs.

página 243 No podemos concluir nada! Cada uno de los tres elementos tiene una configuración electrónica de valencia diferente para sus subcapas nd y $(n + 1)s$: para el Ni, $3d^8 4s^2$; para Pd, $4d^{10}$; y para Pt, $5d^9 6s^1$.

Capítulo 7

página 257 El número atómico de un elemento depende del número de protones en el núcleo, mientras que el peso atómico depende (principalmente) del número de protones y del número de neutrones en el núcleo. Otro ejemplo: el Co tiene un número atómico menor (27) que el del Ni (28), pero el Co tiene un peso atómico mayor (58.933 uma) que la del Ni (58.693 uma).

página 259 El electrón $2p$ de un átomo de Ne experimenta una mayor Z_{ef} . El número atómico del Na es mayor que el del Ne, pero un electrón en el orbital $3s$ del Na está más alejado del núcleo y por lo tanto está más apantallado que un electrón en el orbital $2p$ del Ne.

página 262 Las tendencias se contraponen. Los radios atómicos tienden a aumentar al descender un grupo en la tabla periódica. El radio atómico se define por la distribución de los electrones en un átomo y el volumen que ocupan en el espacio. La carga nuclear efectiva experimentada por electrones externos aumenta ligeramente al descender un grupo y esto tiende a reducir el "tamaño" de los orbitales y determina la tendencia de los radios atómicos de los átomos de un grupo.

página 266 (arriba) El proceso en [7.4] requiere energía con una longitud de onda más corta. La segunda energía de ionización se asocia con el proceso en [7.4] y es una cantidad endotérmica más grande que la primera energía de ionización asociada con el proceso en [7.3]. Existe una relación inversa entre la energía de la radiación electromagnética y la longitud de onda: a mayor energía, menor longitud de onda.

página 266 (abajo) La I_2 del átomo de carbono. En cada proceso un electrón es removido de un átomo o ion con cinco electrones, ya sea $B(g)$ o $C^+(g)$. La carga nuclear más elevada del núcleo de carbono hace que la I_2 del carbono sea mayor que la I_1 del boro.

página 269 Las mismas: $[Ar]3d^3$. Los electrones $4s$ son removidos antes que los electrones $3d$ para formar iones de metales de transición.

página 271 La primera energía de ionización del $Cl^-(g)$ es la energía necesaria para remover un electrón del Cl^- , para formar $Cl(g) + e^-$. Éste es el proceso inverso de la ecuación 7.6, por lo que la primera energía de ionización del $Cl^-(g)$ es $+349 \text{ kJ/mol}$.

página 273 En general, el aumento de la energía de ionización se correlaciona con la disminución del carácter metálico.

página 275 Molecular, ya que tiene un punto de fusión relativamente bajo. El P, ya que es un elemento no metálico.

página 278 El Cs tiene la energía de ionización más baja de los metales alcalinos.

página 281 Los fluidos gástricos del estómago son muy ácidos (vea el cuadro de "La química en acción" sobre los antiácidos, en la sección 4.3). Los carbonatos metálicos son solubles en disoluciones ácidas, en donde actúan con el ácido para formar $CO_2(g)$ y sales solubles, como en las ecuaciones 4.19 y 4.20.

página 284 Podemos extrapolar los datos de la tabla para hacer suposiciones inteligentes para estos números. Observe que los radios atómicos aumentan en 0.15 Å y 0.19 Å respectivamente, del Cl al Br y del Br al I. Por lo tanto podemos esperar un aumento de $0.15\text{--}0.2 \text{ Å}$ del I al At, lo que da pie a una estimación de casi 1.5 Å para el radio atómico del At. Asimismo podemos esperar que la I_1 del At sea cerca de 900 kJ/mol .

Capítulo 8

página 299 No. El Cl tiene siete electrones de valencia. El primero y el segundo símbolos de Lewis son correctos; ambos

muestran siete electrones de valencia y no importa cuál de los cuatro lados tiene el electrón solo. El tercer símbolo muestra sólo cinco electrones y es incorrecto.

página 301 (arriba) El CaO es un compuesto iónico que consiste en iones Ca^{2+} y O^{2-} . Cuando el Ca y el O_2 reaccionan para formar CaO , dos átomos de Ca pierden dos electrones cada uno para formar dos iones Ca^{2+} y cada átomo de oxígeno del O_2 toma dos electrones para formar dos iones O^{2-} . Entonces podemos decir que cada átomo de Ca transfiere dos electrones a cada átomo de oxígeno.

página 301 (abajo) No. La figura 7.11 muestra que el metal alcalino con la energía de ionización más baja es el Cs con un valor de $+376 \text{ kJ/mol}$. La figura 7.12 muestra que el halógeno con la mayor afinidad electrónica es el Cl con un valor de -349 kJ/mol . La suma de las dos energías da un valor positivo (endotérmico). Por lo tanto, todas las demás combinaciones de metales alcalinos con halógenos también tienen valores positivos.

página 305 (arriba) El paladio, Pd.

página 305 (abajo) Más débil. Tanto en el H_2 como en el H_2^+ los dos átomos de H están unidos principalmente por las atracciones electrostáticas entre los núcleos y los electrones concentrados entre ellos. El H_2^+ sólo tiene un electrón entre los núcleos, mientras que el H_2 tiene dos y esto da como resultado que el enlace $H-H$ del H_2 sea más fuerte.

página 307 Un enlace triple. El CO_2 tiene dos enlaces dobles $C=O$. Como el enlace $C=O$ del monóxido de carbono es más corto, es probable que sea un enlace triple.

página 308 La afinidad electrónica mide la energía liberada cuando un átomo aislado gana un electrón para formar un ion 1^- . La electronegatividad mide la capacidad del átomo de retener sus propios electrones y de atraer electrones de otros átomos en compuestos.

página 309 Covalente polar. La diferencia en electronegatividad entre el N y el Si es $3.0 - 1.8 = 1.2$. De acuerdo con los ejemplos F_2 , HF y LiF , la diferencia en electronegatividad es lo suficientemente grande para introducir cierta polaridad al enlace, pero no la suficiente para ocasionar una transferencia electrónica completa de un átomo al otro.

página 311 El IF. Como la diferencia en electronegatividad entre el I y el F es mayor que la que existe entre el Cl y el F, la magnitud de Q debe ser mayor para el IF. Además, como el I tiene un radio atómico más grande que el Cl, la longitud de enlace del IF es más grande que la del ClF. Es decir, tanto Q como r son más grandes en el caso del IF, y por lo tanto $\mu = Qr$ será más grande en el IF.

página 312 Un momento dipolar menor para el $C-H$. La magnitud de Q debe ser similar para los enlaces $C-H$ y $H-I$ debido a que la diferencia en electronegatividad para cada enlace es 0.4 . La longitud del enlace $C-H$ es 1.1 Å y la longitud del enlace $H-I$ es 1.6 Å . Por lo tanto $\mu = Qr$ será mayor en el caso del $H-I$ debido a que tiene una longitud de enlace más grande (r más grande).

página 314 El OsO_4 . Los datos sugieren que la sustancia amarilla es una especie molecular con puntos de fusión y ebullición bajos. El Os en el OsO_4 tiene un número de oxidación de $+8$ y el Cr en el Cr_2O_3 uno de $+3$. En la sección 8.4 aprendimos que un compuesto con un metal en un estado de oxidación elevado debe mostrar un alto grado de covalencia y el OsO_4 coincide con esta situación.

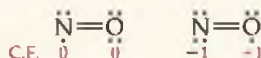
página 317 Es probable que haya una mejor estructura de Lewis que la elegida. Debido a que las cargas formales deben sumarse y dar 0, y la carga formal del átomo de F es $+1$, debe haber un átomo que tenga una carga formal de -1 . Como el F es el elemento más electronegativo, no esperamos que éste tenga una carga formal positiva.

página 319 Sí. Hay dos estructuras de resonancia para el ozono que contribuyen de igual manera a la descripción general de la molécula. Por lo tanto, cada enlace O—O es un promedio de un enlace sencillo y un enlace doble, el cual es un enlace "uno y medio".

página 320 Como enlaces "uno y un tercio". Hay tres estructuras de resonancia y cada uno de los tres enlaces N—O es sencillo en dos de esas estructuras y doble en la tercera. Cada enlace en el ion real es un promedio de éstos: $(1 + 1 + 2)/3 = 1\frac{1}{3}$.

página 321 No, no tendrá varias estructuras de resonancia. No podemos "mover" los enlaces dobles, como hicimos con el benceno, ya que las posiciones de los átomos de hidrógeno dictan posiciones específicas para los enlaces dobles. No podemos representar ninguna otra estructura de Lewis para la molécula que sea razonable.

página 322 La carga formal de cada átomo aparece abajo:



La primera estructura muestra a cada átomo con una carga formal de cero y por lo tanto es la mejor estructura de Lewis. La segunda muestra una carga formal positiva para un átomo de oxígeno, el cual es un átomo muy electronegativo y ésta no es una situación favorable.

página 325 La atomización del etano produce $2\text{C(g)} + 6\text{H(g)}$. En este proceso, se rompen seis enlaces C—H y un enlace C—C. Podemos utilizar $6D(\text{C—H})$ para estimar la cantidad de entalpía necesaria para romper los seis enlaces C—H. La diferencia entre ese número y la entalpía de atomización es un estimado de la entalpía de enlace del C—C, $D(\text{C—C})$.

Capítulo 9

página 344 (arriba) La octaédrica. Eliminar dos átomos que son opuestos entre sí origina una geometría cuadrada plana.

página 344 (abajo) La molécula no cumple con la regla del octeto debido a que tiene diez electrones alrededor del átomo central A. Hay cuatro dominios electrónicos alrededor de A: dos enlaces sencillos, un enlace doble y un par no enlazante.

página 349 Sí. De acuerdo con una estructura de resonancia, podríamos esperar que el dominio electrónico que se debe al enlace doble "empujara" a los dominios que se deben a los enlaces sencillos, originando ángulos ligeramente distintos a los 120° . Sin embargo, debemos recordar que hay otras dos estructuras de resonancia equivalentes; cada uno de los tres átomos de O tiene un enlace doble con el N en uno de las tres estructuras de resonancia (Sección 8.6). Debido a la resonancia, los tres átomos de O son equivalentes y experimentarán la misma cantidad de repulsión, lo que origina ángulos de enlace iguales a 120° .

página 351 Es preferible un arreglo tetraédrico de dominios debido a que los ángulos de enlace son de 109.5° comparados con los ángulos de enlace de 90° de un arreglo cuadrado plano de dominios electrónicos. Los ángulos de enlace más grandes dan como resultado repulsiones más pequeñas entre los dominios electrónicos y una estructura más estable.

página 354 No. Los dipolos de enlace C—O y C—S son exactamente opuestos entre sí, como en el CO_2 , pero debido a que el O y el S tienen distintas electronegatividades, las magnitudes de los dipolos de enlace serán diferentes. Como consecuencia, los dipolos de enlace no se cancelarán entre sí y la molécula OCS tiene un momento dipolar diferente de cero.

página 357 Disminuiría. La figura 9.15 muestra que la energía potencial del sistema aumenta cuando la longitud del enlace H—H es más corta que la posición de equilibrio del enlace H—H. La longitud del enlace H—H de equilibrio corresponde al sistema en su estado de menor energía y cualquier otra longitud de enlace H—H corresponde a intensidades de enlace H—H más débiles.

página 358 (arriba) Los tres orbitales $2p$ son equivalentes entre sí; sólo difieren en sus orientaciones. Por lo tanto, los dos enlaces Be—F serían equivalentes. Como los orbitales p son perpendiculares uno de otro, esperaríamos un ángulo de enlace F—Be—F de 90° . De forma experimental se sabe que el ángulo de enlace es de 180° .

página 358 (abajo) El orbital p no hibridado se orienta perpendicularmente al plano definido por los tres híbridos sp^2 (arreglo de lóbulos trigonal plano), con un lóbulo en cada lado del plano.

página 363 La molécula no debe ser lineal. Como hay tres dominios electrónicos alrededor de cada átomo de N, esperamos una hibridación sp^2 y ángulos de enlace H—N—N de aproximadamente 120° . Se espera que la molécula sea plana; los orbitales no hibridados $2p$ de los átomos de N pueden formar un enlace π sólo si los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano. Puede observar que hay dos formas en las que los átomos de H pueden acomodarse: pueden estar en el mismo lado del enlace N=N o en extremos opuestos del enlace N=N.

página 370 La molécula se separaría. Con un electrón en el OM de enlace y uno en el OM de antienlace, no hay estabilización neta de electrones con respecto a los dos átomos de H separados.

página 372 Sí. En el Be_2^+ habrían dos electrones en el OM σ_{2s} , pero sólo un electrón en el OM σ_{2s}^* , y, por lo tanto, predecimos que el ion tiene un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Debe existir (y en realidad así es).

página 377 No. Si el OM σ_{2p} tuviera menos energía que los OM π_{2p} , esperaríamos que el OM σ_{2p} alojara dos electrones y que los OM π_{2p} alojaran un electrón cada uno, con el mismo espín. La molécula por lo tanto sería paramagnética.

Capítulo 10

página 395 La razón principal es la distancia relativamente larga entre las moléculas de los gases. Cada molécula actúa casi de forma independiente de las otras moléculas.

página 396 La altura de la columna disminuye debido a que la presión atmosférica disminuye conforme aumenta la altitud.

página 400 (arriba) Conforme aumenta la presión, el volumen disminuye. Duplicar la presión ocasiona que el volumen disminuya a la mitad de su valor original.

página 400 (abajo) El volumen disminuye, pero no hasta la mitad debido a que el volumen es proporcional a la temperatura en la escala Kelvin, pero no en la escala Celsius.

página 403 Como 22.4 L es el volumen de un mol de gas a TPS, contiene el número de Avogadro de moléculas, 6.022×10^{23} .

página 407 Debido a que el agua tiene una masa molar menor (18.0 g/mol) que el N_2 (28.0 g/mol), el vapor de agua es menos denso. Observe que la densidad es proporcional a la masa molar de un gas, como muestra la ecuación 10.10.

página 410 De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, la presión debida al N_2 (su presión parcial) no cambia. Sin embargo, la presión total que se debe a las presiones parciales tanto del N_2 como del O_2 aumentan.

página 414 Las energías cinéticas promedio sólo dependen de la temperatura y no de la identidad del gas. Por lo tanto, la tendencia en las energías cinéticas promedio es $\text{HCl} (298 \text{ K}) = \text{H}_2 (298 \text{ K}) < \text{O}_2 (350 \text{ K})$.

página 415 Velocidad promedio: $\text{HCl} < \text{O}_2 < \text{H}_2$. La energía cinética promedio (ϵ) de las moléculas de un gas en una muestra es $\epsilon = \frac{1}{2} m \mu^2$, donde μ es la raíz de la velocidad cuadrática media (rms) y m es la masa de una molécula. La rms no es lo mismo que la velocidad promedio, aunque son muy parecidas. Entonces, la rms de una muestra de gases es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de m ,

$$\mu = \sqrt{\frac{2}{m}} \epsilon.$$

Entre mayor es la masa de una partícula de gas, menor es la rms y la velocidad promedio. A la misma temperatura, todos los gases tienen la misma energía cinética promedio y ϵ es una constante para los tres gases. Los gases están clasificados en orden creciente de velocidad promedio (m decreciente).

página 420 (a) La trayectoria libre media disminuye debido a que las moléculas están demasiado juntas. (b) No hay efecto. Aunque las moléculas se mueven más rápido a temperaturas más elevadas, no están muy juntas.

página 421 (b) Los gases se desvían más del comportamiento ideal a temperaturas bajas y altas presiones. Entonces, el gas helio se desviaría más del comportamiento ideal a 100 K (la temperatura más baja mencionada) y a 5 atm (la presión más elevada mencionada).

página 422 El hecho de que los gases reales se desvíen del comportamiento ideal puede atribuirse a los tamaños finitos de las moléculas y a las atracciones que existen entre las moléculas.

Capítulo 11

página 439 (a) En un gas la energía de atracción es menor que la energía cinética promedio. (b) En un sólido, la energía de atracción es mayor que la energía cinética promedio.

página 440 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en agua. El CH_3OH es una sustancia molecular y un no electrolito. Cuando se disuelve en agua, no hay iones presentes. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es un compuesto iónico y un electrolito fuerte. Cuando se disuelve en agua, los iones Ca^{2+} y los iones NO_3^- interactúan con las moléculas de agua polares por medio de fuerzas de atracción ion-dipolo.

página 441 La magnitud de la fuerza dipolo-dipolo depende tanto de la magnitud de los dipolos como de la distancia entre los dipolos. No podemos juzgar la distancia a partir de la tabla 11.2, pero vemos que el acetonitrilo tiene el momento dipolar más grande y el punto de ebullición más elevado, lo que sugiere que las atracciones dipolo-dipolo son las más grandes para esa sustancia.

página 442 (a) La polarizabilidad aumenta en orden de tamaño molecular y peso molecular crecientes: $\text{CH}_4 < \text{CCl}_4 < \text{CBr}_4$. (b) La intensidad de las fuerzas de dispersión sigue el mismo orden: $\text{CH}_4 < \text{CCl}_4 < \text{CBr}_4$.

página 446 En casi todas las sustancias, la fase sólida es más densa que la fase líquida. Sin embargo, en el caso del agua la fase sólida es menos densa que la líquida.

página 448 (arriba) (a) Tanto la viscosidad como la tensión superficial disminuyen cuando la temperatura aumenta, debido al aumento del movimiento molecular. (b) Ambas propiedades aumentan conforme la intensidad de las fuerzas intermoleculares aumenta.

página 448 (abajo) Las intensidades de las fuerzas de cohesión y adhesión son iguales.

página 450 Fusión, endotérmico.

página 455 CCl_4 . Ambos compuestos son no polares. En consecuencia, sólo existen fuerzas de dispersión entre las moléculas. Como estas fuerzas son más fuertes en el caso del CBr_4 que es más pesado y más grande que el CCl_4 , el CBr_4 tiene

una presión de vapor menor que el CCl_4 . La sustancia con la presión de vapor más grande a una temperatura dada es más volátil. Por lo tanto, el CCl_4 es más volátil que el CBr_4 .

página 457 La línea se inclina hacia la derecha cuando aumenta la presión debido a que un líquido es más denso que un gas.

página 460 Los sólidos cristalinos se funden a una temperatura específica, mientras que los amorfos tienden a fundirse en un intervalo de temperatura.

página 461 La densidad es la masa de la celda unitaria en gramos dividida por el volumen de la celda unitaria en cm^3 . Calculamos la masa total de la celda unitaria sumando las masas atómicas (uma) del número neto de átomos contenidos dentro de la celda unitaria. La masa se convierte en gramos utilizando la equivalencia de 1 gramo igual a 6.02×10^{23} uma. El volumen de la celda unitaria es la longitud $\times$ ancho $\times$ altura. Suponiendo una celda cúbica unitaria, la longitud de un lado se eleva al cubo. El volumen se convierte a unidades de cm^3 . Después se calcula la densidad.

página 464 A mayor número de coordinación de las partículas de un cristal, mayor la eficiencia de empaquetamiento.

página 466 C_6H_6 . Los sólidos moleculares están formados por moléculas o átomos no metálicos. Como el Co es un metal y el K_2O es una sustancia iónica, no forman sólidos moleculares. Sin embargo, el C_6H_6 es una sustancia molecular y forma un sólido molecular.

Capítulo 12

página 502 Sí, la molécula tiene tanto grupos $-\text{NH}_2$ como $-\text{COOH}$ los cuales pueden reaccionar como en el nylon para formar un polímero.

página 503 El acetato de vinilo interfiere con las interacciones intermoleculares entre las cadenas adyacentes de etileno, y por lo tanto se reduce la cristalinidad y el punto de fusión.

Capítulo 13

página 529 La energía de red del $\text{NaCl}(s)$ debe superarse para separarlo en iones Na^+ y Cl^- y dispersarlos en un disolvente. El C_6H_{14} es un hidrocarburo no polar y las moléculas C_6H_{14} se mantienen muy juntas por fuerzas de dispersión de London. Un ion normalmente no es atraído por una molécula no polar (en ocasiones puede existir una interacción débil ion inducido dipolo). Entonces, la energía necesaria para separar a los iones del NaCl no se recupera en la forma de interacciones ion- C_6H_{14} y evita que el NaCl se disuelva en C_6H_{14} .

página 531 (a) exotérmico, (b) endotérmico.

página 532 No, ya que el AgCl no se dispersa a través de la fase líquida.

página 535 No. La concentración del acetato de sodio es más elevada que el valor estable de equilibrio, por lo que parte del soluto disuelto sale de la disolución cuando una semilla de cristal inicia el proceso. La concentración del acetato de sodio al final alcanza su valor de equilibrio.

página 538 Considerablemente menor, ya que no habrían más enlaces por puente de hidrógeno con el agua.

página 541 Los gases disueltos son menos solubles conforme aumenta la temperatura y comienzan a escapar a una temperatura menor al punto de ebullición del agua. Además, el oxígeno adsorbido en la superficie de la cacerola comienza a escapar cuando aumenta la temperatura.

página 542 230 ppm (1 ppm es 1 parte en 10^6). 2.30×10^8 ppb (1 ppb es 1 parte en 10^9).

página 544 En el caso de las disoluciones diluidas las dos unidades de concentración son casi iguales numéricamente.

La molaridad es el número de moles de soluto por litro de disolución. La molalidad es el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente. En un litro de disolución por lo regular habrá menos de 1 kg de agua, ya que el soluto ocupa parte del volumen. Sin embargo, en las disoluciones diluidas las dos relaciones son prácticamente iguales.

página 547 La ley de Raoult es $P_A = X_A P_A^\circ$. A partir de esta relación vemos que conforme disminuye la fracción molar de disolvente, X_A (aumentando la fracción molar de soluto), disminuye la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente, P_A . El soluto con la mayor fracción molar ocasionará una reducción mayor en P_A . Cuando 1 mol de NaCl se disuelve en agua forma un mol de iones Na^+ y un mol de iones Cl^- , mientras que 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ no se disocia debido a que es un no electrolito. Por lo tanto, la fracción molar de NaCl es el doble de la de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ y la disolución de NaCl tiene una disminución mayor de la presión de vapor. Podemos deducir una relación útil a partir de la ley de Raoult: $\Delta P_A = X_B P_A^\circ$ donde ΔP_A es la presión del disolvente disminuyendo y X_B es la fracción molar de soluto.

página 548 P_A° es la presión de vapor del disolvente puro y P_A es la presión de vapor del disolvente cuando un soluto está presente.

página 549 No necesariamente; si el soluto se disocia en partículas, podría tener una molalidad menor y ocasionar un aumento de 0.51°C . La molalidad total de todas las partículas en la disolución es 1 m.

página 553 La disolución 0.20 m es hipotónica con respecto a la disolución 0.5 m. Una disolución hipotónica tiene la presión osmótica más baja de las dos disoluciones.

página 555 Tendrían la misma presión osmótica debido a que tendrían la misma concentración total de partículas disueltas.

página 558 Las gotas más pequeñas tienen las cargas negativas debido a los iones estereato incrustados y por lo tanto se repelen entre sí.

Capítulo 14

página 575 Al aumentar la presión parcial de un gas aumenta el número de moléculas de gas en un volumen dado y, por lo tanto, aumenta la concentración del gas. Las velocidades por lo general aumentan cuando aumentan las concentraciones de los reactivos.

página 577 La velocidad de una reacción se mide por medio del cambio en la concentración de un reactivo en una unidad de tiempo dada. Conforme avanza la reacción, la concentración de un reactivo disminuye. Conforme disminuye la concentración de un reactivo, disminuye la frecuencia con la que las partículas de reactivo colisionan entre sí, lo que da como resultado un cambio más pequeño en la concentración del reactivo y por lo tanto una disminución en la velocidad de reacción.

página 578 El tamaño del triángulo es principalmente cuestión de conveniencia. Dibujar un triángulo más grande arrojará valores más grandes tanto de $\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/\Delta t$ como de Δt , pero su relación, $\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/\Delta t$, permanece constante. Por lo tanto, la pendiente calculada es independiente del tamaño del triángulo.

página 581 (a) La ley de velocidad de cualquier reacción química es la ecuación que relaciona las concentraciones de los reactivos con la velocidad de la reacción. La forma general de una ley de velocidad está dada por la ecuación 14.7. (b) La cantidad k de cualquier ley de velocidad es la constante de velocidad.

página 582 (a) La ley de velocidad es de segundo orden con respecto al NO, de primer orden con respecto al H_2 y de

tercer orden general. (b) No. Duplicar la $[\text{NO}]$ ocasionará que la velocidad aumente en cuatro veces, mientras que duplicar la $[\text{H}_2]$ simplemente duplicará la velocidad.

página 587 En (a) la intersección es la presión parcial inicial del CH_3CN , 150 torr. En (b) es el logaritmo natural de esta presión, $\ln(150) = 5.01$.

página 590 Conforme avanza la reacción, la concentración del reactivo disminuye. Al final de cada vida media la sustancia pierde la mitad de su cantidad inicial al comienzo de cada vida media. Al final de la primera vida media, la sustancia pierde 5.0 g y quedan 5.0 g. Al final de la segunda vida media quedan 2.5 g y al final de la tercera quedan 1.3 g (valor redondeado). En general, la cantidad restante de una sustancia después de n vidas medias es: $(\text{cantidad inicial}) \left(\frac{1}{2}\right)^n$.

página 591 De acuerdo con la ecuación 14.17 la vida media de una reacción de segundo orden depende en forma inversa de la concentración del reactivo al inicio de cada reacción de vida media. Al final de cada vida media, la concentración del reactivo se reduce y por lo tanto la vida media es más grande para la siguiente reacción. Es decir, la vida media de una reacción de segundo orden aumenta durante el transcurso de la reacción.

página 592 Las moléculas deben colisionar para que reaccionen.

página 594 Las moléculas no deben tan sólo colisionar para reaccionar, también deben hacerlo en la orientación adecuada y con una energía mayor que la energía de activación de la reacción.

página 598 Como la reacción elemental involucra a dos moléculas, es bimolecular.

página 601 La ley de velocidad depende no sólo de la reacción general, sino de la etapa más lenta en el mecanismo.

página 606 Por lo general un catalizador disminuye la energía de activación, proporcionando una trayectoria distinta (un mecanismo diferente) de menor energía para la reacción.

página 608 Un catalizador heterogéneo es más fácil de recuperar. Se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos y por lo tanto existe una mezcla heterogénea. Por lo general un catalizador heterogéneo es un sólido y los reactivos se encuentran en fase líquida o gaseosa. Un catalizador heterogéneo se identifica como una fase separada de la mezcla y un método experimental, como la filtración, puede diseñarse para recuperarlo. En una mezcla homogénea, un sistema de una fase, el catalizador está disperso de forma uniforme a través de la mezcla y su identificación y recuperación es un proceso más complejo.

página 610 (a) sitio activo, (b) sustrato.

Capítulo 15

página 630 (arriba) (a) Las velocidades de reacciones opuestas son iguales. (b) Si la etapa directa es más rápida que la inversa, $k_f > k_r$ y la constante, la cual es igual a k_f/k_r , será mayor que 1.

página 630 (abajo) El hecho de que las concentraciones ya no cambian con el tiempo indica que se ha alcanzado el equilibrio.

página 633 (arriba) Es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos y productos.

página 633 (abajo) Representan las constantes de equilibrio. K_c se obtiene cuando las concentraciones de equilibrio expresadas en molaridad son sustituidas en la expresión de la constante de equilibrio. K_p se obtiene cuando las presiones parciales de equilibrio expresadas en atmósferas son sustituidas en la expresión.

página 635 $0.00140 \text{ M}/1 \text{ M} = 0.00140$ (sin unidades).

página 638 Debido a que los coeficientes de la ecuación han sido multiplicados por 3, los exponentes de K_p también se multiplican por 3, por lo que la magnitud de la constante de equilibrio será $(K_p)^3$.

página 639 Debido a que el H_2O puro líquido se omite en la expresión de la constante de equilibrio, $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Por lo tanto, a cualquier temperatura dada, la presión de vapor de equilibrio es una constante.

página 641 $K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$. El agua es el disolvente y se excluye de la expresión de la constante de equilibrio.

página 649 (a) El equilibrio se desplaza hacia la derecha, utilizando parte del O_2 añadido y se forma NO_2 . (b) El equilibrio se desplaza hacia la izquierda, formando más NO para reemplazar parte del NO que fue extraído.

página 650 Al aumentar el volumen del sistema se disminuye la presión total del gas. El sistema ya no se encuentra en equilibrio y responde a este estrés favoreciendo el lado del equilibrio que contrarresta el efecto del cambio. La presión total del gas está directamente relacionada con el número total de moléculas de gas en el sistema. Como hay tres moléculas de gas en el lado izquierdo de la ecuación y sólo dos en el derecho, la posición de equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Este cambio aumenta el número total de moléculas de gas, convirtiendo al SO_3 en SO_2 y O_2 , y también aumenta la presión total del gas hasta que el equilibrio se restablece.

página 652 La evaporación es un proceso endotérmico. El aumento de la temperatura de un proceso endotérmico desplaza el equilibrio hacia la derecha y se forma más producto. Debido a que el producto de la evaporación es vapor, la presión de vapor aumenta.

página 655 No; los catalizadores no tienen efecto sobre la posición de un equilibrio, aunque afectan la rapidez con que se alcanza éste.

Capítulo 16

página 668 El ion H^+ para los ácidos y el ion OH^- para las bases.

página 670 El NH_3 es la base ya que acepta un H^+ del HSO_4^- cuando la reacción se mueve desde el lado izquierdo de la ecuación hacia el lado derecho.

página 672 El HNO_3 es un ácido fuerte, lo que significa que el NO_3^- tiene una basicidad insignificante. En la mayoría de las preguntas que involucran la base conjugada de un ácido fuerte asumimos que ésta afecta la concentración de los iones hidrógeno o hidróxido de una disolución.

página 676 (a) La disolución es neutra, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. (b) El pH aumenta conforme la $[\text{OH}^-]$ aumenta.

página 678 (arriba) $\text{pH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$. La disolución es básica debido a que el $\text{pH} > 7$.

página 678 (abajo) A partir de la figura 16.7 vemos que el pH debe estar por arriba de 8, lo que significa que la disolución es básica.

página 681 Como el CH_3^- es la base conjugada de una sustancia que tiene una acidez insignificante, el CH_3^- debe ser una base fuerte. Las bases más fuertes que el OH^- extraen H^+ de las moléculas de agua: $\text{CH}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}^-$.

página 685 Debido a que los ácidos débiles en general experimentan muy poca ionización, con frecuencia menos del 1%. Por lo regular hacemos una suposición y luego comprobamos su validez de acuerdo con la concentración de la base conjugada formada en los cálculos. Si ésta es $\leq 5\%$ de la

concentración inicial del ácido débil, utilizaremos la suposición. Si no es así, tenemos que realizar un cálculo exacto.

página 688 Ésta es la constante de disociación ácida para la pérdida del tercer y último protón del H_3PO_4 :
 $\text{HPO}_4^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$.

página 696 Como el ion NO_3^- es la base conjugada de un ácido fuerte, no afectará el pH (el NO_3^- tiene una basicidad insignificante). Debido a que el ion CO_3^{2-} es la base conjugada de un ácido débil, éste afectará el pH aumentándolo.

página 697 El K^+ , un catión metálico alcalino, no afecta el pH. La mayoría de los iones de metales de transición con una carga 2+ o más forman disoluciones ácidas.

página 700 El aumento de la acidez al descender por un grupo se debe principalmente a la disminución de la fuerza de enlace $\text{H}-\text{X}$. La tendencia a lo largo de un periodo se debe principalmente al aumento de electronegatividad de X, lo que debilita el enlace $\text{H}-\text{X}$.

página 703 El grupo carboxilo, $-\text{COOH}$.

página 704 Debe tener un par de electrones no compartidos los cuales pueden ser compartidos con otro átomo.

página 706 El Fe^{3+} , ya que tiene la carga más elevada.

La relación $\frac{Z_+}{r_+}$ es un indicador que podemos utilizar para

comparar las capacidades relativas de los cationes para formar disoluciones ácidas. Entre más grande sea la relación para un catión, mayor es su tendencia a reaccionar con agua y a formar una disolución ácida. Observe que un radio grande y una carga positiva pequeña para un ion como el Na^+ , resulta en un valor pequeño en el radio. El Na^+ no presenta reacción con el agua para formar una disolución ácida. El Fe^{3+} tiene una carga grande y un tamaño de ion relativamente pequeño, por lo tanto, tendrá un valor grande para el radio.

Capítulo 17

página 723 (arriba) (a) $[\text{NH}_4^+] = 0.10 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 0.10 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.12 \text{ M}$. (b) Cl^- , (c) Ecuación 17.2.

página 723 (abajo) El HNO_3 y el NO_3^- . Éste es un ácido fuerte y su base conjugada. Las disoluciones amortiguadoras están formadas por ácidos débiles y sus bases conjugadas. El ion NO_3^- es tan sólo un espectador en cualquier química ácido-base y por lo tanto no es efectivo para controlar el pH de una disolución.

página 724 (a) El OH^- del NaOH (una base fuerte) reacciona con el miembro ácido de la disolución amortiguadora ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), extrayendo un protón. Entonces la $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ disminuye y la $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ aumenta. (b) El H^+ del HCl (un ácido fuerte) reacciona con el miembro básico de la disolución amortiguadora ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$). Entonces, la $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ disminuye y la $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ aumenta.

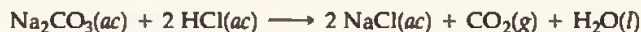
página 727 La disolución resistirá de forma más efectiva a un cambio en cualquier dirección cuando su $\text{pH} = \text{p}K_a$. Así, el pH óptimo es $\text{pH} = \text{p}K_a = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$, y el rango de pH de la disolución amortiguadora es de aproximadamente 4.7 ± 1 .

página 730 El pH aumenta. Cuando el NaOH , el titulante, se agrega a la disolución de HCl , ocurre una reacción de neutralización ácido fuerte-base fuerte. La cantidad del ion hidrógeno disminuye y el pH aumenta.

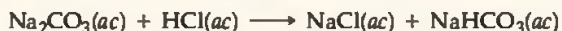
página 733 $\text{pH} = 7$. La neutralización de un ácido fuerte y una base fuerte en el punto de equivalencia da una disolución de una sal y agua. La sal contiene iones que no cambian el pH del agua.

página 737 (arriba) La parte casi vertical de la curva de titulación en el punto de equivalencia es más pequeña para la titulación ácido débil-base fuerte, y pocos indicadores experimentan su cambio de color dentro de este estrecho rango.

página 737 (abajo) La siguiente curva de titulación muestra la titulación de 25 mL de Na_2CO_3 con HCl , ambos con concentraciones 0.1 M. La reacción general entre los dos es

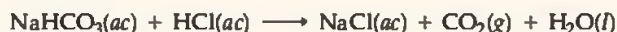


El pH inicial [sólo carbonato de sodio en agua] es casi 11 debido a que el CO_3^{2-} es una base débil en agua. La gráfica muestra dos puntos de equivalencia, A y B. El primer punto, A, se alcanza en un punto de aproximadamente 9:

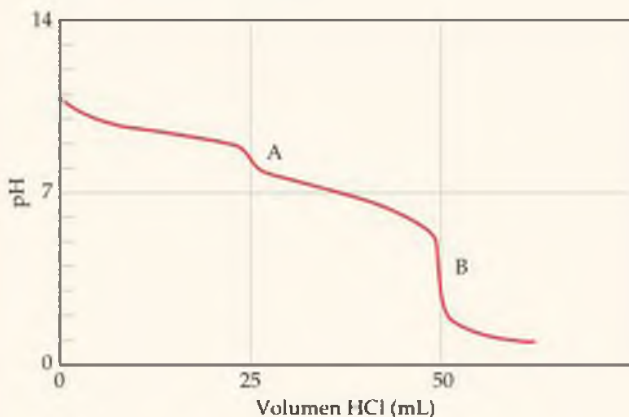


El HCO_3^- es débilmente básico en agua, y es una base más débil que el ion carbonato.

El segundo punto, B, se alcanza en un pH de aproximadamente 4:



El H_2CO_3 , un ácido débil, se forma y se descompone en dióxido de carbono y agua.



página 739 Como los tres compuestos producen el mismo número de iones, sus solubilidades relativas corresponden directamente a sus valores de K_{ps} y el compuesto con el valor más grande de K_{ps} es el más soluble, AgCl .

página 750 Son insolubles en agua pero se disuelven en presencia de un ácido o una base.

página 753 Una elevada concentración de H_2S y una baja concentración de H^+ (es decir, pH alto) desplazará el equilibrio hacia la derecha, reduciendo la $[\text{Cu}^{2+}]$.

página 754 La disolución debe contener uno o más de los cationes del grupo 1 del esquema de análisis cualitativo que aparece en la figura 17.22: Ag^+ , Pb^{2+} o Hg_2^{2+} .

Capítulo 18

página 773 Parece que el área de la curva de arriba a la izquierda de la parte visible es aproximadamente el doble del área de la curva de abajo. La curva superior corresponde a la radiación en la parte "superior" de la atmósfera, y la curva de abajo corresponde a la radiación en el nivel del mar; por lo tanto, estimamos que cerca de la mitad de la luz ultravioleta que llega a la Tierra desde el Sol es absorbida por la atmósfera superior y no llega al suelo.

página 775 El Cl atómico es el catalizador. En la ecuación 18.6, el Cl atómico es producido por la reacción de los CFC con radiación solar con longitudes de onda en el intervalo de los 190 a 225 nm. El Cl atómico es un catalizador para

la reacción general que aparece en la ecuación 18.10. La secuencia de reacciones arriba de la ecuación 18.10 muestra al Cl atómico reaccionando y reformándose, lo cual es una característica de un catalizador.

página 778 El SO_2 de la atmósfera reacciona con oxígeno para formar SO_3 . El SO_3 reacciona con agua en la atmósfera para formar H_2SO_4 . Al aire que contiene ácido sulfúrico se le llama "lluvia ácida" debido a que la presencia de ácido sulfúrico baja el pH a aproximadamente 4.

página 780 La ecuación 18.13.

página 783 A mayor humedad del aire, mayor cantidad de vapor de agua en la atmósfera. El vapor de agua absorbe radiación infrarroja y en la noche irradia parte de la energía infrarroja absorbida de nuevo hacia la superficie de la Tierra. Esto calienta la superficie y ayuda a reducir el frío de la noche.

página 786 Los materiales orgánicos biodegradables consumen el oxígeno del agua. Una disminución en la concentración del oxígeno del agua almacenada en un recipiente cerrado durante cinco días muestra una presencia importante de estos materiales.

página 790 Así como con muchas otras cosas, al seleccionar procesos de la química verde hay ventajas y desventajas. Si se espera que un aumento de CO_2 origine un calentamiento global; sin embargo, la fuente principal de CO_2 es la combustión de combustibles fósiles. Si podemos reducir la cantidad de CO_2 que entra a la atmósfera de esa fuente, tal vez podamos utilizar CO_2 supercrítico o líquido en los procesos industriales, los cuales son más seguros que otros químicos para los trabajadores y forman productos secundarios menos dañinos. El agua supercrítica (o sólo líquida) sería una mejor opción en cuestiones ambientales, si el proceso industrial que desea cambiar aún funciona con agua como disolvente.

Capítulo 19

página 804 No, los procesos no espontáneos pueden ocurrir siempre y cuando reciban de forma continua cierta ayuda externa. Entre los ejemplos de procesos no espontáneos con los que podríamos estar familiarizados se encuentran la construcción de una pared de ladrillos y la electrólisis del agua para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos.

página 805 No. Sólo por el hecho de que el sistema se restablezca a su condición original no significa que los entornos también se restablecieron a su condición original.

página 807 ΔS no sólo depende de q sino de q_{rev} . Aunque hay muchas trayectorias posibles que podría tomar un sistema desde su estado inicial hasta su estado final, siempre hay únicamente una trayectoria isotérmica reversible entre los dos estados. Por lo tanto, el ΔS sólo tiene un valor particular sin importar la trayectoria tomada entre estados.

página 809 Debido a que la oxidación es un proceso espontáneo, el ΔS_{univ} debe ser positivo. Por lo tanto, la entropía del entorno debe aumentar y ese incremento debe ser mayor que la disminución de la entropía del sistema.

página 810 Una molécula puede vibrar (los átomos se mueven uno con respecto a otro) y rotar (dar vueltas), mientras que un solo átomo no puede experimentar estos movimientos.

página 811 $S = 0$, según la ecuación 19.5 y el hecho de que $\ln 1 = 0$.

página 817 Debe ser un cristal perfecto a 0 K (tercera ley de la termodinámica), lo que significa que sólo tiene un microestado permitido.

página 819 Depende de si el sistema es abierto, cerrado o aislado. En el caso de un sistema abierto o cerrado, el ΔS_{sur} siempre

aumenta. El cambio de entropía del entorno de un proceso

isotérmico es $\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-q_{\text{sis}}}{T}$. La energía desarrollada por

un sistema abierto o cerrado se transfiere hacia el entorno y $-q_{\text{sis}}$ es un número positivo. Entonces el $\Delta S_{\text{entorno}}$ es un número positivo y la entropía del entorno aumenta. Si se trata de un sistema aislado, entonces la energía no se transfiere hacia el entorno y la entropía del entorno permanece sin cambios.

página 820 En cualquier proceso espontáneo la entropía del universo aumenta. En cualquier proceso espontáneo que ocurre a temperatura constante, la energía libre del sistema disminuye.

página 822 Indica que el proceso al que se refiere la cantidad termodinámica ha ocurrido bajo condiciones estándar, como resume la tabla 19.3.

página 825 Por arriba del punto de ebullición, la evaporación es espontánea y $\Delta G < 0$. Por lo tanto, $\Delta H - T\Delta S < 0$ y $\Delta H < T\Delta S$.

Capítulo 20

página 845 Al oxígeno primero se le asigna un número de oxidación de -2 . El nitrógeno debe tener un número de oxidación de $+3$ para que la suma de los números de oxidación sea igual a -1 , la carga del ion.

página 848 No. Los electrones deben aparecer en las dos medias reacciones pero se cancelan cuando las medias reacciones se suman adecuadamente. Es decir, la media reacción de oxidación y la media reacción de reducción deben mostrar el mismo número de electrones, pero en diferentes lados de la flecha. Los electrones se cancelan cuando las dos medias reacciones se suman. Entonces, cuando balancea una ecuación redox y se encuentra con electrones en cualquier lado de la flecha de reacción cuando ya ha terminado, sabe que debe regresarse y verificar su trabajo.

página 853 El ánodo es en donde ocurre la oxidación. Como los electrones están siendo eliminados del ánodo, los aniones con carga negativa deben migrar hacia el ánodo para mantener el balance de cargas.

página 854 Los átomos de zinc en la superficie pierden dos electrones y forman iones Zn^{2+} , los cuales van y vienen en la disolución. La superficie de electrodo se llena de hoyos y el tamaño del electrodo disminuye conforme avanza la reacción.

página 855 Sí. Una reacción redox en una celda con un potencial positivo es espontánea.

página 858 1 atm de presión de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y una disolución 1 M de $\text{Cl}^- (\text{ac})$.

página 859 Verdadera. $E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ (\text{cátodo}) - E_{\text{red}}^\circ (\text{ánodo})$ para una celda en condiciones de estado estándar. E_{cel}° es una medida de la fuerza impulsora neta de la reacción de óxido-reducción general; por lo tanto, entre más pequeña es el número, más pequeña es la fuerza impulsora neta de la reacción general de óxido-reducción.

página 863 El $\text{Pb}(\text{s})$ es más fuerte debido a que se encuentra arriba del $\text{Hg}(\text{l})$ en la serie de actividad, lo que significa que pierde electrones con más facilidad.

página 876 Al, Zn. Ambos son más fáciles de oxidar que el Fe.

Capítulo 21

página 895 El número de masa disminuye en 4.

página 897 Sólo el neutrón, ya que es la única partícula neutra mencionada.

página 898 En la figura 21.2 observamos que el centro del cinturón de estabilidad para un núcleo que contiene 70 protones se encuentra en aproximadamente 102 neutrones.

página 903 Los aceleradores de partículas están diseñados para acelerar partículas con una carga. Los aceleradores normales de partículas no pueden acelerar neutrones, los cuales no son partículas con carga. Los neutrones de rápido movimiento en general se forman por protones de alta energía que se estrellan dentro de un núcleo, lo que da como resultado la emisión de un número de partículas de rápido movimiento, incluyendo los neutrones.

página 906 (arriba) La desintegración radiactiva espontánea es un proceso unimolecular: $A \rightarrow \text{Productos}$. La ley de velocidad que se ajusta a esta observación es una ley de velocidad de primer orden, velocidad $= k[A]$. Un proceso cinético de segundo orden tiene una velocidad $= k[A]^2$ y la reacción elemental es bimolecular: $A + A \rightarrow \text{Productos}$. Un proceso cinético de orden cero tiene una velocidad $= k$, y la velocidad no cambia hasta que el reactivo limitante se consume por completo. Las dos últimas leyes de velocidad no se ajustan a un proceso unimolecular.

página 906 (abajo) (a) Sí; al duplicar la masa se duplicaría la cantidad de radiactividad de la muestra, como muestra la ecuación 21.18. (b) No; cambiar la masa no cambiaría la vida media, como muestra la ecuación 21.20.

página 909 No. Las partículas alfa son absorbidas con más facilidad por la materia que los rayos beta o gamma. Los contadores Geiger deben calibrarse para la radiación que acostumbran detectar.

página 913 No. Los núcleos estables que tienen números de masa de aproximadamente 100 son los núcleos más estables. No podrían formar a un núcleo aún más estable con una liberación de energía resultante.

Capítulo 22

página 933 No. El fósforo, al ser un elemento del tercer periodo, no tiene la capacidad de formar enlaces π fuertes. En cambio, existe como un sólido en el que los átomos de fósforo están individualmente unidos entre sí.

página 938 No. Como muestra la figura 22.7, la energía libre para la formación de $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ es positiva, lo que indica que la constante de equilibrio para la reacción será pequeña. (Sección 19.7).

página 943 El NaBrO_3 y el NaClO_3 deben ser agentes oxidantes fuertes debido a que el halógeno que contienen se encuentra en el estado de oxidación $+5$ y se reducen con más facilidad a un estado de oxidación menor como 0 o -1 . En el apéndice encontramos que el potencial de reducción estándar en disolución ácida para el BrO_3^- es $+1.52 \text{ V}$ y para el ClO_3^- es $+1.47 \text{ V}$. En condiciones de estado estándar, el ion bromato es un agente oxidante ligeramente mejor que el ion clorato.

página 946 El HIO_3 . Observe que el yodo permanece en el estado de oxidación $+5$.

página 951 No; el número de oxidación del azufre es el mismo tanto en reactivos como en productos.

página 956 El átomo de nitrógeno en el ácido nítrico tiene un número de oxidación de $+5$ y en el ácido nitroso tiene un número de oxidación de $+3$.

página 963 El $\text{MgCO}_3(\text{s})$. El ion bicarbonato de la sosa para lavar se ioniza para formar un protón y el ion CO_3^{2-} . El Mg^{2+} reacciona con el CO_3^{2-} para precipitar MgCO_3 .

Capítulo 23

página 984 No. El CaO contiene un metal que es demasiado activo para reducirse con CO. Sí. El Ag₂O debe reducirse fácilmente con CO debido a que el Ag no es un metal activo.

página 987 El oro es el agente reductor, se oxida de un estado de oxidación de 0 a +1. El oxígeno disuelto es el agente oxidante, se reduce de un estado de oxidación de 0 a -2.

página 988 Al₂O₃.

página 989 Na⁺ y Cl⁻.

página 990 Conductividad iónica. Charles Hall necesitaba una sal iónica que se fundiera para formar un medio conductor, óxido de aluminio disuelto, y que no interfiriera con la electrólisis. Los iones se mueven hacia el ánodo y el cátodo en la disolución de la sal fundida y los electrones en el circuito externo de la celda.

página 991 Cu²⁺ y el H⁺ como cationes, y el SO₄²⁻ como el anión.

página 995 El Hg. El Hg tiene más electrones de valencia por átomo que el W y además se encuentra a la derecha de los elementos que están a la mitad de los grupos de transición. Por lo tanto el Hg tiene más orbitales de antienlace ocupados. El W se encuentra a la izquierda de los elementos que están a la mitad y no tiene orbitales de antienlace ocupados. El Hg, con orbitales de antienlace ocupados, debe tener enlaces más débiles entre átomos, comparado con la estructura de enlace del W. El Hg es un líquido a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión de -38.8 °C y el W es un sólido a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión de 3422 °C.

página 997 Una intersticial, ya que el B es mucho más pequeño que el Pd.

página 999 El Cr tiene un radio atómico de enlace más pequeño que el Mn, como muestra la tabla 23.4. En la figura 23.19 vemos en el grupo 7B que los elementos de la tercera serie tienen radios atómicos de enlace más grandes que los de la primera serie. Por lo tanto, el Re, el cual se encuentra en la tercera serie, es más grande que el Cr o el Mn. El Cr tiene el radio atómico de enlace más pequeño.

página 1002 Sí. En la sección 6.9 esperamos que el Cr tenga una configuración electrónica de valencia externa 4s²3d⁴ y que el Cr³⁺ tenga una configuración 3d³. El Cr³⁺ poseería tres electrones desapareados. Nota: incluso si escribiéramos 4s²3d¹ en lugar de 3d³ aún tendría un electrón desapareado.

Capítulo 24

página 1016 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{ac}) + \text{SCN}^-(\text{ac}) \longrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

página 1018 (a) tetraédrica y cuadrada plana; (b) octaédrica

página 1021 Cada NH₃ tiene un átomo donador. Como consecuencia, el ion CO₃²⁻ debe tener dos átomos donadores para dar al átomo de cobalto un número de coordinación de 6. Por lo tanto, el CO₃²⁻ actúa como un ligando bidentado.

página 1023 El ligando porfina tiene enlaces dobles conjugados que le permiten absorber fuertemente la luz de la región visible.

página 1031 Los dos compuestos tienen la misma composición y enlaces, pero son isómeros ópticos uno del otro (imágenes especulares que no se superponen). El isómero d rota hacia la derecha la luz polarizada en un plano (dextrorrotatorio), mientras que el isómero l rota hacia la izquierda la luz polarizada en un plano (levorrotatorio).

página 1033 (a) [Ar]4s²3d⁷, tres electrones desapareados; (b) [Ar]3d⁶, cuatro electrones desapareados.

página 1035 Los orbitales d_{xy} y d_{x²-y²}.

página 1036 El ion Ti(IV) no tiene electrones d, por lo que no puede haber transiciones d-d, las cuales son las responsables del color de los compuestos de metales de transición.

página 1039 El orbital d_{xy}, el cual tiene densidad electrónica en el plano xy, interactúa fuertemente con los cuatro ligandos que se encuentran a lo largo de los ejes x y y. Los orbitales d_{xz} y d_{yz} interactúan con menos fuerza con los ligandos de un complejo tetraédrico en comparación con un complejo octaédrico, ya que los dos ligandos a lo largo del eje vertical z son eliminados (observe que los dos orbitales tienen un componente z importante de densidad electrónica). Estas diferencias dan como resultado que el orbital d_{xy} tenga mayor energía que los orbitales d_{xz} o d_{yz}.

Capítulo 25

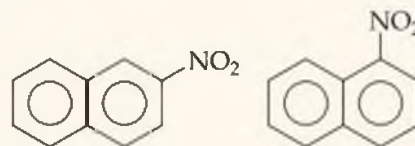
página 1053 El C=N, debido a que es un enlace doble polar. Los enlaces C-H y C-C son relativamente no reactivos.

página 1056 Dos enlaces C-H y dos enlaces C-C.

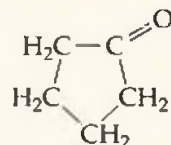
página 1059 C₃H₇. El grupo propilo se forma eliminando un átomo de hidrógeno del propano, C₃H₈.

página 1063 Sólo dos de los cuatro sitios de enlace C=C posibles son muy diferentes en una cadena de cinco átomos de carbono con un enlace doble.

página 1069



página 1074



página 1079 Los cuatro grupos deben ser diferentes entre sí.

página 1085 No. Romper los enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos N-H y O=C de una proteína por medio de calentamiento ocasiona que la estructura de hélice α se desenrolle y la estructura de hoja β se separe.

página 1089 La forma α del enlace C-O-C. El glucógeno sirve como fuente de energía para el cuerpo, lo que significa que las enzimas del cuerpo deben poder hidrolizarlo en azúcares. Las enzimas funcionan sólo en polisacáridos que tienen enlaces α.

Glosario

acción capilar Proceso mediante el cual un líquido asciende por un tubo (de diámetro pequeño) debido a su adhesión a las paredes del tubo y a la cohesión entre sus partículas líquidas. (Sección 11.3)

acelerador de partículas Dispositivo que utiliza campos magnéticos y electrostáticos fuertes para acelerar partículas cargadas. (Sección 21.3)

ácido (Arrhenius) Sustancia que al disolverse en agua puede donar un ion H^+ (protón) y aumentar así la concentración de H^+ (ac). (Sección 4.3)

ácido carboxílico Compuesto que contiene al grupo funcional $-COOH$. (Secciones 16.10 y 25.4)

ácido conjugado Sustancia formada por la adición de un protón a una base de Brønsted-Lowry. (Sección 16.2)

ácido de Brønsted-Lowry Sustancia (molécula o ion) que actúa como donadora de protones. (Sección 16.2)

ácido de Lewis Aceptor de pares de electrones. (Sección 16.11)

ácido débil Ácido que sólo se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

ácido desoxirribonucleico (ADN) Polinucleótido en el que el componente del azúcar es la desoxirribosa; presente en el núcleo celular. (Sección 25.10)

ácido fuerte Ácido que se ioniza completamente en agua. (Sección 4.3)

ácido poliprótico Sustancia capaz de disociar más de un protón en agua; el H_2SO_4 es un ejemplo. (Sección 16.6)

ácido ribonucleico (ARN) Polinucleótido en el que la ribosa es el azúcar componente. (Sección 25.10)

ácidos nucleicos Polímeros de alto peso molecular que transportan información genética y controlan la síntesis de proteínas. (Sección 25.10)

actividad Velocidad de desintegración de un material radiactivo, en general expresada como el número de desintegraciones por unidad de tiempo. (Sección 21.4)

adsorción Unión de moléculas a una superficie. (Sección 14.7)

afinidad electrónica Cambio de energía que ocurre cuando se añade un electrón a un átomo o ion gaseoso. (Sección 7.5)

agente de oxidación u oxidante Sustancia que es reducida, y que por lo tanto ocasiona la oxidación de alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

agente quelatante Ligando polidentado que puede ocupar dos o más sitios en la esfera de coordinación. (Sección 24.2)

agente reductor, o reductor Sustancia que se oxida y, por lo tanto, ocasiona la reducción de alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

agua dura Agua que contiene grandes concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} ; estos iones reaccionan con jabones para formar un material insoluble. (Sección 18.6)

aislante Material con muy poca conductividad eléctrica. (Sección 12.1)

alcanos Compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) que sólo tienen enlaces sencillos carbono-carbono. (Secciones 2.9 y 25.2)

alcohol Compuesto orgánico que posee grupos funcionales OH. Se obtiene, al sustituir un hidrógeno en un hidrocarburo por un grupo hidroxilo ($-OH$). (Secciones 2.9 y 25.4)

aldehído Compuesto orgánico que contiene un grupo funcional carbonilo ($C=O$) que tiene unido, al menos, un átomo de hidrógeno. (Sección 25.4)

aleación Mezcla que tiene propiedades características de un metal, y que contiene más de un elemento. Con frecuencia hay un componente metálico principal, con otros elementos presentes en cantidades más pequeñas. En la naturaleza, las aleaciones son homogéneas o heterogéneas. (Sección 23.6)

aleación en disolución Aleación homogénea en la que todos los componentes están distribuidos uniformemente. (Sección 23.6)

aleación heterogénea Aleación en la que los componentes no están distribuidos de manera uniforme; en cambio, están presentes dos o más fases diferentes con composiciones características. (Sección 23.6)

aleación sustitutiva Aleación homogénea (en disolución) en la que los átomos de diferentes elementos ocupan sitios en la red de manera aleatoria. (Sección 23.6)

almidón Nombre general asignado a un grupo de polisacáridos que en las plantas actúan como sustancias de almacenamiento de energía. (Sección 25.8)

alquenos Compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. (Sección 25.2)

alquinos Compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) que tienen uno o más enlaces triples carbono-carbono. (Sección 25.2)

alrededores En termodinámica, todo lo que se encuentre fuera del sistema en estudio. (Sección 5.1)

amida Compuesto orgánico que tiene un grupo NR_2 unido a un carbonilo. (Sección 25.4)

amina Compuesto que tiene la fórmula general R_3N , donde R puede ser un H o un grupo hidrocarburo. (Sección 16.7)

aminoácido Ácido carboxílico nitrogenado que contiene un grupo amino ($-NH_2$) unido al átomo de carbono adyacente al grupo funcional ácido ($-COOH$). (Sección 25.7)

análisis cualitativo Determinación de la presencia o ausencia de una sustancia específica en una mezcla. (Sección 17.7)

análisis cuantitativo Determinación de la cantidad de una sustancia dada que se encuentra en una muestra. (Sección 17.7)

análisis dimensional Método para resolver problemas en el que las unidades se toman en cuenta a través de todos los cálculos. El análisis dimensional asegura que la respuesta final de un cálculo tenga las unidades deseadas. (Sección 1.6)

anfiprótico Se refiere a la capacidad de una sustancia de aceptar o donar un protón (H^+). (Sección 17.5)

anfotérico Capacidad de comportarse como un ácido o como una base. (Sección 17.5)

angstrom Unidad de longitud común que no pertenece al SI, denotada como Å, y que se utiliza

para medir dimensiones atómicas: $1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m}$. (Sección 2.3)

ángulos de enlace Ángulos formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de una molécula. (Sección 9.1)

anhídrido ácido (óxido ácido) Óxido que reacciona con agua formando un ácido; los óxidos no metálicos solubles en agua son anhídridos ácidos. (Sección 22.5)

anhídrido básico (óxido básico) Óxido metálico que forma una base cuando se le agrega agua; los óxidos metálicos solubles son anhídridos básicos. (Sección 22.5)

anión Ion con carga negativa. (Sección 2.7)

ánodo Electrodo en el que se efectúa la oxidación. (Sección 20.3)

antiferromagnetismo Forma de magnetismo en la que el espín de electrones no apareados de sitios adyacentes apunta en direcciones opuestas y cancela el efecto del otro. (Sección 23.8)

atmósfera (atm) Unidad de presión igual a 760 torr; $1\text{ atm} = 101.325\text{ kPa}$. (Sección 10.2)

átomo Partícula neutra más pequeña representativa de un elemento y que conserva todas sus propiedades. (Secciones 1.1 y 2.1)

átomo donante Átomo de un ligando que se enlaza al metal. (Sección 24.1)

autoionización Proceso a través del cual el agua forma espontáneamente bajas concentraciones de iones $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$, mediante la transferencia de un protón de una molécula de agua a otra. (Sección 16.3)

banda Arreglo de orbitales moleculares cercanamente espaciados que ocupan un intervalo discreto de energía. (Sección 12.2)

banda de conducción Banda de orbitales moleculares que se encuentra en un nivel superior de energía que la banda de valencia ocupada, y claramente separada de ella. (Sección 12.2)

banda de energía Banda de estados energéticos permitidos para los electrones de los metales y semiconductores. (Sección 23.5)

banda de valencia Banda de orbitales moleculares cercanamente espaciados que se encuentra completamente ocupada por electrones. (Sección 12.2)

bar Unidad de presión igual a 10^5 Pa . (Sección 10.2)

base Sustancia que es receptora de H^+ ; una base produce un exceso de iones $OH^-(ac)$, cuando se disuelve en agua. (Sección 4.3)

base conjugada Sustancia formada cuando un ácido de Brønsted-Lowry pierde un protón. (Sección 16.2)

base de Brønsted-Lowry Sustancia (molécula o ion) que actúa como receptora de protones. (Sección 16.2)

base de Lewis Donador de pares de electrones. (Sección 16.11)

base débil Base que sólo se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

base fuerte Base que se ioniza completamente en agua. (Sección 4.3)

batería Fuente de poder electroquímica y auto-suficiente que contiene una o más celdas voltaicas. (Sección 20.7)

becquerel Unidad del SI para la radiactividad (Bq). Corresponde a una desintegración nuclear por segundo. (Sección 21.4)

biocompatible Cualquier sustancia o material que puede ser colocado de manera compatible dentro de los sistemas vivos. (Sección 12.7)

biodegradable Material orgánico que las bacterias son capaces de oxidar, por medio de una reacción de óxido-reducción. (Sección 18.6)

biomaterial Cualquier material que tiene una aplicación biomédica o en ingeniería de los materiales. (Sección 12.7)

biopolímero Molécula polimérica de peso molecular elevado, que se encuentra en los sistemas vivos. Las tres clases principales de biopolímeros son las proteínas, los carbohidratos y los ácidos nucleicos. (Sección 25.6)

bioquímica Estudio de la química de los sistemas vivos. (Capítulo 25: Introducción)

bomba calorimétrica Dispositivo para medir el calor involucrado en una reacción, por ejemplo la combustión de una sustancia, bajo condiciones de volumen constante. (Sección 5.5)

boranos Hidruros covalentes del Boro. (Sección 22.11)

calcinación Calentamiento de una mena (material) para lograr su descomposición y la eliminación de un producto volátil. Por ejemplo, una mena carbonatada puede calcinarse para eliminar CO_2 . (Sección 23.2)

calor Flujo de energía de un sistema con mayor temperatura hacia otro con menor temperatura cuando se colocan en contacto térmico. (Sección 5.1)

calor de fusión Cambio de entalpía, ΔH , para fundir un sólido. (Sección 11.4)

calor de sublimación Cambio de entalpía, ΔH , para vaporizar un sólido. (Sección 11.4)

calor de vaporización Cambio de entalpía, ΔH , para vaporizar un líquido. (Sección 11.4)

calor específico (C_p) Capacidad calorífica de 1 g de una sustancia; calor requerido para elevar la temperatura en 1°C a 1 g de una sustancia. (Sección 5.5)

caloría Unidad de energía; es la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua 1°C , de 14.5 a 15.5°C . Una unidad relacionada es el joule: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$. (Sección 5.1)

calorimetría Medición experimental del calor involucrado en procesos químicos y físicos. (Sección 5.5)

calorímetro Aparato utilizado para determinar el calor liberado o absorbido en un proceso, mediante la medición de cambios de temperatura. (Sección 5.5)

cambio de entalpía estándar (ΔH°) Cambio de entalpía de un proceso cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus formas estables a 1 atm de presión y a una temperatura específica, generalmente de 25°C . (Sección 5.7)

cambio de fase Conversión de una sustancia de un estado de la materia a otro. Los cambios de fase que consideramos son fusión y congelación (sólido $\rightleftharpoons$ líquido), sublimación y deposición (sólido $\rightleftharpoons$ gas), y vaporización y condensación (líquido $\rightleftharpoons$ gas). (Sección 11.4)

cambios de estado Transformaciones de la materia de un estado original a otro diferente, por ejemplo, de gas a líquido. (Sección 1.3)

cambios físicos Cambios (como los de fase) que ocurren sin modificación en la composición química. (Sección 1.3)

cambios químicos Procesos en los que una o más sustancias se convierten en otras sustancias; también se les conoce como **reacciones químicas**. (Sección 1.3)

capa electrónica Conjunto de orbitales que tiene el mismo valor de n . Por ejemplo, los orbitales con $n = 3$ (los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$) conforman la tercera capa. (Sección 6.5)

capacidad amortiguadora Cantidad de ácido o base que una sustancia amortiguadora puede neutralizar antes de que el pH comience a cambiar de forma considerable. (Sección 17.2)

capacidad calorífica molar Calor requerido para elevar 1°C la temperatura de un mol de sustancia. (Sección 5.5)

capacidad calorífica Cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una muestra de materia en 1°C (o 1 K). (Sección 5.5)

captura de electrones Modo de descomposición radiactiva en el que un electrón de un orbital interno es capturado por el núcleo. (Sección 21.1)

carácter metálico Grado en que un elemento presenta propiedades físicas y químicas características de los metales, por ejemplo: brillo, maleabilidad, ductibilidad, buena conductividad térmica y eléctrica. (Sección 7.6)

carbohidratos Clase de sustancias formada por polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas. (Sección 25.8)

carbón Sólido presente en la naturaleza que contiene hidrocarburos de elevado peso molecular, así como compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno. (Sección 5.8)

carbón vegetal Forma impura del carbono que se produce cuando la madera se calienta fuertemente en un ambiente que carece de suficiente aire. (Sección 22.9)

carburo Compuesto binario de carbono con un metal o metaloide. (Sección 22.9)

carga electrónica Carga negativa que tiene un electrón; tiene una magnitud de $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. (Sección 2.3)

carga formal El número de electrones de valencia de un átomo aislado, menos el número de electrones asignados al átomo en la estructura de Lewis. (Sección 8.5)

carga nuclear efectiva Carga positiva neta que experimenta un electrón en un átomo polieletrónico; esta carga no es la carga nuclear total, ya que los demás electrones del átomo escudan parcialmente al núcleo. (Sección 7.2)

catalizador Sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin que ésta experimente un cambio químico permanente durante el proceso. (Sección 14.7)

catalizador heterogéneo Es aquel que existe en una fase diferente a la de las moléculas que reaccionan, comúnmente como un sólido en contacto con reactivos gaseosos o con reactivos en una solución líquida. (Sección 14.7)

catalizador homogéneo Catalizador que se encuentra en la misma fase que las sustancias reactivas. (Sección 14.7)

cation Ion con carga positiva. (Sección 2.7)

cátodo Electrodo en el que se efectúa la reducción. (Sección 20.3)

celda cúbica centrada en el cuerpo Celda unitaria cúbica en la que los puntos de la red se encuentran en las esquinas y en el centro. (Sección 11.7)

celda cúbica centrada en las caras Celda unitaria cúbica que tiene puntos de red en cada esquina, así como en el centro de cada cara. (Sección 11.7)

celda cúbica primitiva Celda cúbica unitaria en la que los puntos de red sólo se encuentran en las esquinas. (Sección 11.7)

celda de combustible Celda voltaica que utiliza la oxidación de un combustible convencional, como el H_2 o el CH_4 , en la reacción de la celda. (Sección 20.7)

celda de concentración Celda voltaica que contiene el mismo electrolito y los mismos materiales de electrodo, tanto en el compartimento del ánodo como en el del cátodo. La f.e.m. de la celda se deriva de la diferencia de concentraciones de las mismas disoluciones electrolíticas en los compartimentos. (Sección 20.6)

celda Downs Celda utilizada para obtener sodio metálico a través de la electrólisis del NaCl fundido. (Sección 23.4)

celda electrolítica Dispositivo en el que se provoca una reacción de oxidación-reducción no espontánea, mediante el paso de una corriente producida por un potencial eléctrico externo suficiente. (Sección 20.9)

celda galvánica Vea celda voltaica. (Sección 20.3)

celda solar Dispositivo electrónico formado por semiconductores dopados, en el que la energía radiante puede convertirse en energía eléctrica. (Sección 12.3)

celda unitaria Porción más pequeña de un cristal que reproduce la estructura completa del cristal, cuando se repite en diferentes direcciones del espacio. Es la unidad de repetición, o bloque de construcción, de la red cristalina. (Sección 11.7)

celda voltaica (galvánica) Dispositivo en el que se efectúa una reacción espontánea de oxidación-reducción con el paso de electrones a través de un circuito externo. (Sección 20.3)

celulosa Polímero de glucosa; es el polisacárido estructural principal de las plantas. (Sección 25.8)

cerámica Material sólido inorgánico, ya sea cristalino (óxidos, carburos, silicatos) o amorfo (vidrios). La mayoría de las cerámicas funden a temperaturas elevadas. (Sección 12.1)

cerámica superconductora Óxido metálico complejo que experimenta una transición hacia un estado de superconducción a baja temperatura. (Sección 12.1)

cetona Compuesto en el que el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) se encuentra en el interior de una cadena de carbonos y, por lo tanto, está flanqueado por átomos de carbono. (Sección 25.4)

ciclo de Born-Haber Ciclo termodinámico basado en la ley de Hess, el cual relaciona la energía de red de una sustancia iónica con su entalpía de formación y con otras cantidades que pueden medirse. (Sección 8.2)

cicloalcanos Hidrocarburos saturados de fórmula general C_nH_{2n} , en los que los átomos de carbono forman un anillo cerrado. (Sección 25.3)

dígitos significativos Dígitos que indican la precisión con la que se realizó una medición; todos los dígitos de una cantidad medida son significativos incluso el último dígito, el cual es incierto. (Sección 1.5)

cinética química Área de la química que se ocupa de la rapidez (o velocidad) y los mecanismos en los que se efectúan las reacciones químicas. (Capítulo 14: Introducción)

clorofila Pigmento que da el color verde a las plantas y que desempeña una función principal en la conversión de energía solar en energía química durante la fotosíntesis. (Sección 24.2)

derofluorocarbonos Compuestos formados exclusivamente por cloro, flúor y carbono. (Sección 18.3)

coeficiente de reacción (Q) Valor que se obtiene cuando las concentraciones de reactivos y productos se incluyen en la expresión de equilibrio. Si las concentraciones son concentraciones de equilibrio, $Q = K$; de otro modo, $Q \neq K$. (Sección 15.6)

coloides (dispersiones coloidales) Mezclas que contienen partículas de tamaño entre 10^3 y 10^6 nm, que permanecen suspendidas en el medio dispersante. (Sección 13.6)

colores complementarios Colores que, cuando se mezclan en las proporciones adecuadas, aparecen blancos o incoloros. (Sección 24.5)

combustibles fósiles Hidrocarburos como el carbón, aceite petróleo y gas natural, los cuales están presentes en las fuentes principales de energía. (Sección 5.8)

complejo activado (estado de transición) Arreglo particular de átomos que se encuentran en la cima de la barrera de energía potencial cuando en una reacción los reactivos se transforman en productos. (Sección 14.5)

complejo de alto espín Complejo cuyos electrones ocupan los orbitales d de tal manera que se obtiene el número máximo de electrones desapareados. (Sección 24.6)

complejo de bajo espín Complejo metálico en el que los electrones se aparean en orbitales de baja energía. (Sección 24.6)

complejo metálico (ion complejo o complejo) Grupo formado por un ion metálico y las bases de Lewis unidas a él. (Sección 24.1)

compuesto Sustancia formada por dos o más elementos unidos químicamente en proporciones definidas. (Sección 1.2)

compuesto de coordinación o complejo Compuesto que contiene un ion metálico unido a un grupo de moléculas o iones que lo rodean, que actúan como ligandos. (Sección 24.1)

compuesto intermetálico Aleación homogénea con propiedades y composición definidas. Los compuestos intermetálicos son estequiométricos, pero sus composiciones no se explican con facilidad en términos de la teoría ordinaria de los enlaces químicos. (Sección 23.6)

compuesto iónico Compuesto formado por cationes y aniones. (Sección 2.7)

compuesto molecular Compuesto formado de moléculas. (Sección 2.6)

compuesto semiconductor Material semiconductor formado a partir de dos o más elementos. (Sección 12.3)

concentración Cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente o disolución. (Sección 4.5)

configuración electrónica Arreglo específico de electrones en los orbitales (niveles cuánticos) de un átomo. (Sección 6.8)

constante de disociación ácida (K_a) Valor numérico de la constante de equilibrio que expresa hasta qué punto un ácido transfiere un protón al agua que actúa como disolvente. (Sección 16.6)

constante de disociación básica (K_b) Valor de la constante de equilibrio que expresa hasta qué punto una base reacciona con el agua como disolvente, al aceptar un protón para formar un OH^- (ac). (Sección 16.7)

constante de equilibrio Valor numérico de la expresión de la constante de equilibrio de un sistema en equilibrio. La constante de equilibrio general-

mente se denota como K_p para los sistemas en fase gaseosa, o K_c para los sistemas en fase de disolución. (Sección 15.2)

constante de formación Para un ion metálico complejo, es el valor de la constante de equilibrio para la formación del complejo a partir del ion metálico y las especies básicas presentes en la disolución. Es una medida de la tendencia a formar el complejo. (Sección 17.5)

constante de los gases (R) Constante de proporcionalidad de la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

constante de Planck (h) Constante que relaciona la energía y la frecuencia de un fotón, $E = h\nu$. Su valor es 6.626×10^{-34} J·s. (Sección 6.2)

constante de velocidad Constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos que aparecen en la ley de velocidad. (Sección 14.3)

constante del producto de solubilidad (producto de solubilidad) (K_{ps}) Constante de equilibrio relacionada con el equilibrio entre una sal sólida y sus iones en disolución. Proporciona una medida cuantitativa de la solubilidad de una sal ligeramente soluble. (Sección 17.4)

constante del producto iónico Para el agua, K_w es el producto de las concentraciones molares del ion hidrógeno y el ion hidroxilo: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. (Sección 16.3)

constante molar de elevación del punto de ebullición (K_b) Constante característica de un disolvente específico que muestra el incremento del punto de ebullición como una función de la molaridad de una disolución: $\Delta T_b = K_b m$. (Sección 13.5)

constante molar del abatimiento del punto de congelación (K_f) Constante característica de un disolvente específico, que muestra el decremento del punto de congelación como una función de la molaridad de la disolución: $\Delta T_f = K_f m$. (Sección 13.5)

contador de centelleo Instrumento que se utiliza para detectar y medir la radiación mediante la fluorescencia que produce en un medio fluorescente. (Sección 21.5)

contador Geiger Dispositivo que puede detectar y medir la radiactividad. (Sección 21.5)

contracción lantánida Disminución gradual del radio atómico y iónico con un incremento del número atómico de los elementos lantánidos; números atómicos 57 a 70. La disminución surge debido al incremento gradual de la carga nuclear efectiva, a lo largo de la serie lantánida. (Sección 23.7)

copolímero Polímero que resulta de la polimerización de dos o más monómeros químicamente distintos. (Sección 12.6)

coque Forma impura del carbono, que se crea cuando el carbón se calienta fuertemente en ausencia de aire. (Sección 22.9)

corrosión Proceso mediante el cual un metal es oxidado por sustancias presentes en el ambiente. (Sección 20.8)

cristal líquido Sustancia que presenta una o más fases líquidas parcialmente ordenadas, por arriba del punto de fusión de la forma sólida. En contraste, en sustancias cristalinas no líquidas, la fase líquida que se forma por arriba del punto de fusión está completamente desordenada. (Sección 12.8)

cristalinidad Medida del carácter cristalino (orden) de un polímero. (Sección 12.6)

cristalización Proceso en el que un soluto disuelto sale de la disolución y forma un sólido cristalino. (Sección 13.2)

cuanto Incremento más pequeño de energía radiante que puede absorberse o emitirse; la magnitud de la energía radiante es $h\nu$. (Sección 6.2)

curie Medida de radiactividad: 1 curie = 3.7×10^{10} desintegraciones nucleares por segundo. (Sección 21.4)

curva de titulación de pH Véase curva de titulación. Diagrama que muestra los puntos de equivalencia entre un ácido y una base. (Sección 17.3)

curva de titulación Gráfica de pH en función del titulante añadido. (Sección 17.3)

defecto de masa Diferencia entre la masa de un núcleo y la masa total de los nucleones individuales que contiene. (Sección 21.6)

degenerado Situación en la que dos o más orbitales tienen la misma energía. (Sección 6.7)

densidad Relación entre la masa de un objeto y su volumen. (Sección 1.4)

densidad de probabilidad (ψ^2) Valor que representa la probabilidad de encontrar un electrón en un punto dado del espacio. (Sección 6.5)

densidad electrónica Probabilidad de encontrar un electrón en cualquier punto específico de un átomo; esta probabilidad es igual a ψ^2 , el cuadrado de la función de onda. (Sección 6.5)

desalinización Eliminación de sales del agua de mar, salmuera, o de agua salobre para que sea útil en el consumo humano. (Sección 18.5)

desproporción Reacción en la que una especie experimenta simultáneamente una oxidación y una reducción [como el $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$]. (Sección 22.5)

deuterio Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón: ${}^2\text{H}$. (Sección 22.2)

dextrorrotatorio, o simplemente dextro o d Término utilizado para catalogar una molécula quiral que rota el plano de polarización de la luz polarizada en un plano hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj). (Sección 24.4)

diagrama de fase Representación gráfica del equilibrio entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia como una función de la temperatura y presión. (Sección 11.6)

diagrama de niveles de energía Diagrama que muestra las energías de los orbitales moleculares con respecto a los orbitales atómicos de los que se derivan. También se conoce como **diagrama de orbitales moleculares**. (Sección 9.7)

diagrama de orbitales moleculares Diagrama que muestra las energías de orbitales moleculares en relación con los orbitales atómicos de los que se derivan; también se conoce como **diagrama de niveles de energía**. (Sección 9.7)

diamagnetismo Tipo de magnetismo que ocasiona que una sustancia sin electrones desapareados sea débilmente repelida por un campo magnético. (Sección 9.8)

difusión Propagación de una sustancia a través de un espacio ocupado por una o más sustancias. (Sección 10.8)

dilución Proceso de preparación de una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada, mediante la adición de disolvente. (Sección 4.5)

diodo emisor de luz Dispositivo semiconductor en el que la energía eléctrica puede convertirse en energía radiante, por lo general en forma de luz visible. (Sección 12.3)

dipolo Molécula eléctricamente asimétrica que en un extremo presenta una carga parcialmente negativa y en el otro una carga parcialmente positiva; molécula polar. (Sección 8.4)

dipolo de enlace Momento dipolar que se presenta cuando los electrones de dos átomos se comparten de manera desigual en un enlace covalente. (Sección 9.3)

disolución Mezcla de sustancias que tiene una composición uniforme; es una mezcla homogénea. (Sección 1.2)

disolución acuosa Disolución en la cual un soluto se disuelve en un disolvente, siendo el agua el disolvente. (Capítulo 4: Introducción)

disolución amortiguadora (reguladora) Disolución que experimenta un cambio limitado en su pH a través de la adición de una pequeña cantidad de ácido o base. (Sección 17.2)

disolución estándar Disolución de concentración conocida. (Sección 4.6)

disolución ideal Disolución que obedece la ley de Raoult. (Sección 13.5)

disolución saturada Disolución en la que el soluto no disuelto y el soluto disuelto están en equilibrio. (Sección 13.2)

disoluciones insaturadas Disoluciones que contienen menos soluto que una disolución saturada. (Sección 13.2)

disoluciones sobresaturadas Disoluciones que contienen más soluto que una disolución saturada equivalente. (Sección 13.2)

disolvente Medio de dispersión de una disolución; por lo regular es el componente de una disolución que está presente en mayor cantidad. (Sección 4.1)

doblamiento Proceso mediante el cual una proteína adopta su forma biológicamente activa. (Sección 25.7)

dominio electrónico En el modelo de RPECV, región alrededor de un átomo central en la que se concentra un par electrónico. (Sección 9.2)

dopado Incorporación de un átomo diferente a un sólido cristalino para cambiar sus propiedades eléctricas. Por ejemplo, la incorporación del P al Si. (Sección 12.3)

ecuación de Arrhenius Ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción con el factor de frecuencia, A , la energía de activación, E_a , y la temperatura, T : $k = Ae^{-E_a/RT}$. En su forma logarítmica se escribe como $\ln k = -E_a/RT + \ln A$. (Sección 14.5)

ecuación de Henderson-Hasselbalch Relación entre el pH, pK_a y las concentraciones del ácido y la base conjugada de una disolución acuosa:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \quad (\text{Sección 17.2})$$

ecuación de Nernst Ecuación que relaciona la fem de una celda, E , con la fem estándar, E° , y el cociente de la reacción, Q : $E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$. (Sección 20.6)

ecuación de van der Waals Ecuación de estado para gases no ideales que se basa en la adición de correcciones a la ecuación del gas ideal. Los términos de corrección representan las fuerzas intermoleculares de atracción y los volúmenes ocupados por las moléculas del gas. (Sección 10.9)

ecuación del gas ideal Ecuación de estado para gases que incorpora la ley de Boyle, la ley de Charles y la hipótesis de Avogadro en la forma $PV = nRT$. (Sección 10.4)

ecuación iónica completa Ecuación química en la que los electrolitos fuertes disueltos (como los compuestos iónicos disueltos) se escriben como iones separados. (Sección 4.2)

ecuación iónica neta Ecuación química para una reacción en disolución, en la que los electrolitos

fuertemente solubles se escriben como iones, y se omiten los iones espectadores. (Sección 4.2)

ecuación molecular Ecuación química en la que la fórmula de cada sustancia se escribe sin considerar si se trata de un electrolito o un no electrolito. (Sección 4.2)

ecuación química Representación de una reacción química que utiliza fórmulas químicas para los reactivos y productos; una ecuación química balanceada contiene igual número de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. (Sección 3.1)

efecto del ion común Desplazamiento del equilibrio inducido por un ion común al equilibrio. Por ejemplo, al agregar Na_2SO_4 se disminuye la solubilidad de la sal ligeramente soluble BaSO_4 , o al agregar NaF se disminuye el porcentaje de ionización del HF. (Sección 17.1)

efecto fotoeléctrico Emisión de electrones desde una superficie metálica, inducida por la luz (fotones). (Sección 6.2)

efecto quelato Constantes de formación de ligandos polidentados, que en general son más grandes comparadas con las que corresponden a ligandos monodentados. (Sección 24.2)

efecto Tyndall Dispersión de un haz de luz visible por las partículas de un coluido. (Sección 13.6)

efusión Escape de un gas a través de un orificio o agujero. (Sección 10.8)

elastómero Material que puede experimentar un cambio importante en su forma por estiramiento, torsión o compresión, y volver a su forma original una vez que se libera de la fuerza de distorsión. (Sección 12.6)

electrodo de hidrógeno estándar (EHE) Electrodo basado en la semirreacción $2\text{H}^+(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(1\text{atm})$. El potencial de electrodo estándar del electrodo de hidrógeno estándar se define como 0 V. (Sección 20.4)

electrolito Solute que produce iones cuando se encuentra en disolución; una disolución electrolítica conduce la corriente eléctrica. (Sección 4.1)

electrolito débil Sustancia que sólo se ioniza parcialmente en una disolución. (Sección 4.1)

electrolito fuerte Sustancia (ácidos fuertes, bases fuertes y la mayoría de las sales) que se ioniza por completo en disolución. (Sección 4.1)

electrometalurgia Uso de la electrolisis para reducir o refinar metales. (Sección 23.4)

electrón Partícula subatómica con carga negativa que se encuentra fuera del núcleo atómico; forma parte de todos los átomos. Un electrón tiene una masa de 1/1836 veces la de un protón. (Sección 2.3)

electronegatividad Medida de la capacidad de un átomo que está unido a otro para atraer hacia sí los electrones compartidos en el enlace covalente. (Sección 8.4)

electrones centrales o internos Electrones que no se encuentran en la capa más externa de un átomo. (Sección 6.8)

electrones de valencia Electrones más externos de un átomo; aquellos que ocupan orbitales desocupados del gas noble más cercano con menor número atómico. Los electrones de valencia son los que el átomo utiliza para un enlace. (Sección 6.8)

electrones deslocalizados Electrones que se dispersan en varios átomos de una molécula, en lugar de ubicarse entre un par de átomos. (Sección 9.6)

electroquímica Rama de la química que trata sobre las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. (Capítulo 20: Introducción)

elemento Sustancia que no puede separarse por métodos químicos en sustancias más simples. (Secciones 1.1 y 1.2)

elemento actínido Elemento cuyos orbitales $5f$ están sólo parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

elemento de tierra rara Vea **elemento lantánido**. (Secciones 6.8 y 6.9)

elemento lantánido (tierra rara) Elemento en el que la subcapa $4f$ se encuentra sólo parcialmente ocupada. (Secciones 6.8 y 6.9)

elemento representativo (de grupos principales) Elemento que se encuentra en los bloques s y p de la tabla periódica. (Figura 6.29) (Sección 6.9)

elementos de grupos principales Elementos que se ubican en los bloques s y p de la tabla periódica. (Sección 6.9)

elementos de transición (metales de transición) Elementos en los que los orbitales d están parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

elementos metálicos (metales) Elementos que en general son sólidos a temperatura ambiente, presentan alta conductividad eléctrica y térmica, y tienen brillo. La mayoría de los elementos de la tabla periódica son metales. (Sección 2.5 y 12.1)

elementos no metálicos (no metales) Elementos que se encuentran en la esquina superior derecha de la tabla periódica; los no metales difieren de los metales en sus propiedades físicas y químicas. (Sección 2.5)

elementos transuránicos Elementos que están después del uranio en la tabla periódica. (Sección 21.3)

empaquetamiento cúbico compacto Arreglo de empaquetamiento compacto en el que los átomos de la tercera capa de un sólido no se encuentran directamente sobre los de la primera. (Sección 11.7)

empaquetamiento hexagonal compacto Arreglo de empaquetamiento compacto en el que los átomos de la tercera capa de un sólido se encuentran directamente sobre los de la primera. (Sección 11.7)

enantiómeros Dos moléculas de una sustancia quiral que son imágenes especulares una de la otra. Los enantiómeros no pueden superponerse. (Sección 24.4)

energía Capacidad de los cuerpos de realizar un trabajo o de transferir calor. (Sección 5.1)

energía cinética Energía que un objeto posee debido a su movimiento. (Sección 5.1)

energía de activación (E_a) Energía mínima necesaria para que se lleve a cabo una reacción; altura de la barrera energética para la formación de productos. (Sección 14.5)

energía de apareamiento de espines Energía necesaria para aparear un electrón con otro que ocupa un orbital. (Sección 24.6)

energía de ionización Energía requerida para separar un electrón de un átomo gaseoso cuando éste se encuentra en su estado fundamental. (Sección 7.4)

energía de red Energía requerida para separar por completo a los iones de un sólido iónico. (Sección 8.2)

energía de unión nuclear Energía requerida para descomponer un núcleo atómico en los protones y neutrones que lo componen. (Sección 21.6)

energía interna Energía total que un sistema posee. Cuando un sistema experimenta una variación, el cambio en la energía interna, ΔE , se define como el calor, q , añadido al sistema, más el trabajo, w , que realiza el entorno sobre el sistema: $\Delta E = q + w$. (Sección 5.2)

energía libre (energía libre de Gibbs, G) Función de estado y termodinámica que proporciona un criterio para el cambio espontáneo, en términos de la entalpía y la entropía: $G = H - TS$. (Sección 19.5)

energía libre de formación estándar (ΔG_f°) Cambio en la energía libre asociada con la formación de una sustancia a partir de sus elementos, bajo condiciones estándar. (Sección 19.5)

energía libre de Gibbs Función de estado y termodinámica que combina la entalpía y la entropía, en la forma $G = H - TS$. Para un cambio que ocurre a temperatura y presión constantes, el cambio en la energía libre es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (Sección 19.5)

energía potencial Energía que posee un objeto como resultado de su composición o de su posición con respecto a otro objeto. (Sección 5.1)

energía renovable Energía derivada de fuentes inagotables esenciales, como la solar, eólica e hidroeléctrica. (Sección 5.8)

enlace covalente Enlace formado entre dos o más átomos al compartir electrones. (Sección 8.1)

enlace covalente no polar Enlace covalente en el que los electrones se comparten equitativamente. (Sección 8.4)

enlace covalente polar Enlace covalente en el que los electrones no están compartidos equitativamente. (Sección 8.4)

enlace doble Enlace covalente que involucra a dos pares de electrones. (Sección 8.3)

enlace iónico Enlace entre iones con cargas opuestas. Los iones se forman a partir de átomos mediante la transferencia de uno o más electrones. (Sección 8.1)

enlace metálico Enlace, por lo general de metales sólidos, en el que los electrones de enlace se encuentran relativamente libres para moverse a través de la estructura tridimensional. (Sección 8.1)

enlace múltiple Enlace en el que intervienen dos o más pares de electrones. (Sección 8.3)

enlace peptídico Enlace formado entre dos aminoácidos. (Sección 25.7)

enlace pi (π) Enlace covalente en el que la densidad electrónica se concentra arriba y debajo del eje internuclear. (Sección 9.6)

enlace por puente de hidrógeno Fuerza electrostática de atracción entre moléculas que contienen hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo. Entre los ejemplos más importantes se encuentran el OH, NH y HF. (Sección 11.2)

enlace químico Gran fuerza de atracción que existe entre los átomos (enlace covalente) o iones de carga opuesta (enlace iónico) de una sustancia, también existe el enlace metálico. (Sección 8.1)

enlace sencillo Enlace covalente en el que interviene un par de electrones. (Sección 8.3)

enlace sigma (σ) Enlace covalente en el que la densidad electrónica se concentra a lo largo del eje internuclear. (Sección 9.6)

enlace triple Enlace covalente que involucra tres pares de electrones. (Sección 8.3)

enlaces cruzados (entrecruzamiento) Formación de enlaces entre cadenas poliméricas. (Sección 12.6)

entalpía Cantidad definida por la ecuación $H = E + PV$; el cambio de entalpía, ΔH , para una reacción que ocurre a presión constante es el calor emitido o absorbido en la reacción: $\Delta H = q_p$. (Sección 5.3)

entalpía (calor) de formación Cambio de entalpía que acompaña la formación de una sustancia, a partir de la forma más estable de los elementos que la componen. (Sección 5.7)

entalpía de enlace Cambio de entalpía, ΔH , necesario para romper un enlace específico cuando una sustancia se encuentra en fase gaseosa. (Sección 8.8)

entalpía de formación estándar (ΔH_f°) Cambio de entalpía que acompaña la formación de una mol de una sustancia a partir de sus elementos, estando todas las sustancias en sus estados estándar. (Sección 5.7)

entalpía de reacción Cambio de entalpía asociado con una reacción química. (Sección 5.4)

entropía Función termodinámica asociada al número de estados de energía equivalentes o arreglos espaciales diferentes en los que un sistema puede encontrarse. Es una función de estado termodinámico, lo que significa que una vez que especificamos las condiciones de un sistema, es decir, la temperatura, presión, etcétera, la entropía queda definida. (Secciones 13.1 y 19.2)

entropía molar estándar (S°) Valor de la entropía para una mol de sustancia en su estado estándar. (Sección 19.4)

enzima Molécula de naturaleza proteica que actúa como catalizador en reacciones bioquímicas específicas. (Sección 14.7)

equilibrio dinámico Estado de equilibrio en el que se efectúan procesos opuestos a la misma velocidad. (Sección 11.5)

equilibrio heterogéneo Equilibrio cinético establecido entre reacciones que involucran sustancias en dos o más fases diferentes, por ejemplo, entre un gas y un sólido, o entre un sólido y un líquido. (Sección 15.4)

equilibrio homogéneo Equilibrio cinético establecido entre reactivos y productos que se encuentran en la misma fase. (Sección 15.4)

equilibrio químico Estado de equilibrio dinámico en el que la velocidad de formación de los productos de una reacción a partir de los reactivos es igual a la velocidad de formación de los reactivos a partir de los productos; en el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes. (Sección 4.1; Capítulo 15: Introducción)

escala Celsius Escala de temperatura en la que el agua se congela a 0° y ebulle a 100° en el nivel del mar. (Sección 1.4)

escala Kelvin Escala de temperatura absoluta; la unidad del SI para la temperatura es el kelvin. El cero en la escala Kelvin corresponde a -273.15°C ; por lo tanto, $K = ^\circ\text{C} + 273.15$. (Sección 1.4)

escoria Mezcla de minerales de silicatos fundidos. Las escorias pueden ser ácidas o básicas, de acuerdo con la acidez o basicidad del óxido añadido a la sílice. (Sección 23.2)

esfera de coordinación Ión metálico y los ligandos que lo rodean. (Sección 24.1)

esmog fotoquímico Mezcla compleja de sustancias indeseables producidas por la acción de la luz solar sobre una atmósfera urbana contaminada con emisiones de automóviles. Las sustancias principales que lo originan son los óxidos de nitrógeno y sustancias orgánicas, sobre todo olefinas y aldehídos. (Sección 18.4)

espacio de banda Espacio de energía entre una banda de valencia ocupada y una banda vacía, llamada banda de conducción. (Sección 12.2)

espectro Distribución de la energía radiante en varias longitudes de onda que emite o absorbe un objeto. (Secciones 6.3 y 24.6)

espectro continuo Espectro que contiene radiación distribuida en todas las longitudes de onda (el espectro electromagnético es un espectro continuo). (Sección 6.3)

espectro de absorción Patrón de variación en la cantidad de luz absorbida por una muestra, como una función de la longitud de onda. (Sección 24.5)

espectro de líneas Espectro que contiene radiación sólo en ciertas longitudes de onda específicas. (Sección 6.3)

espectrómetro de masa Instrumento utilizado para medir las masas exactas y cantidades relativas de iones atómicos y moleculares. (Sección 2.4)

espín electrónico Propiedad del electrón que hace que se comporte como si fuera un imán diminuto. El electrón se comporta como si estuviera girando sobre su propio eje; el espín electrónico está cuantizado. (Sección 6.7)

estado de transición (complejo activado) Arreglo particular de moléculas de reactivos y productos en el punto de máxima energía de la etapa determinante de la velocidad de una reacción. (Sección 14.5)

estado excitado Estado de energía más alto que el estado fundamental. (Sección 6.3)

estado fundamental Cuando un electrón ocupa el estado de más baja energía o más estable. (Sección 6.3)

estados de la materia Las tres formas que la materia puede asumir: sólido, líquido y gas. (Sección 1.2)

estequiometría Relaciones entre las cantidades de reactivos y productos que intervienen en las reacciones químicas. (Capítulo 3: Introducción)

éster Compuesto orgánico que tiene un grupo OR unido a un carbonilo; es el producto de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol. (Sección 25.4)

estereoisómeros Compuestos que tienen la misma fórmula y arreglo de enlaces, pero que son diferentes en los arreglos espaciales de los átomos. (Sección 24.4)

estratosfera Región de la atmósfera que se encuentra directamente por encima de la troposfera. (Sección 18.1)

estructura de Lewis Representación del enlazamiento covalente de una molécula que se dibuja utilizando símbolos de Lewis. Los pares de electrones compartidos se muestran como líneas, y los no compartidos como pares de puntos. Sólo se muestran los electrones de la capa de valencia. (Sección 8.3)

estructura electrónica Arreglo de electrones en un átomo o molécula. (Capítulo 6: Introducción)

estructura primaria Secuencia de aminoácidos a lo largo de una cadena proteica. (Sección 25.7)

estructura secundaria Manera en la que se enrolla o se estira una proteína formando hélices. (Sección 25.7)

estructura terciaria Forma general de una proteína grande; específicamente, la manera en que las secciones de la proteína se pliegan o entrelazan. (Sección 25.9)

estructuras de resonancia (formas de resonancia) Estructuras de Lewis individuales, en las que dos o más estructuras de Lewis son descripciones igualmente satisfactorias de una sola molécula. En tales casos las estructuras de resonancia se "promedian" para dar una descripción más exacta de la molécula real. (Sección 8.6)

etapa determinante de la velocidad Etapa elemental más lenta de un mecanismo de reacción. (Sección 14.6)

éter Compuesto en el que dos grupos de hidrocarburos están unidos a un oxígeno. (Sección 25.4)

exactitud Medida que indica qué tan cercanas se encuentran las mediciones individuales del valor correcto. (Sección 1.5)

expresión de la constante de equilibrio Expresión que describe la relación entre las concentraciones (o presiones parciales) de las sustancias presentes en un sistema en equilibrio. El numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de las sustancias que se encuentran en el lado de los productos de la ecuación, cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación química balanceada. De manera similar, el denominador contiene las concentraciones de las sustancias del lado de los reactivos de la ecuación. (Sección 15.2)

factor de conversión Razón que relaciona la misma cantidad en dos sistemas de unidades, el cual se utiliza para convertir las unidades de medición. (Sección 1.6)

factor de frecuencia (A) Término de la ecuación de Arrhenius que se relaciona con la frecuencia de colisiones y la probabilidad de que las colisiones estén favorablemente orientadas para que se lleve a cabo una reacción. (Sección 14.5)

faraday Unidad de carga que es igual a la carga total de una mol de electrones: $1 F = 96,500 C$. (Sección 20.5)

fase líquido-cristalina colestérica Cristal líquido formado por moléculas planas con forma de disco, que se alinean en pilas de discos moleculares. (Sección 12.8)

fase líquido-cristalina esméctica Cristal líquido en el que las moléculas están alineadas a lo largo de sus ejes longitudinales y acomodadas en hojas, con los extremos de las moléculas alineados. Existen varias clases diferentes de fases esmécticas. (Sección 12.8)

fase líquido-cristalina nemática Cristal líquido en el que las moléculas están alineadas en la misma dirección general, a lo largo de sus ejes longitudinales, pero en la que los extremos de las moléculas no están alineados. (Sección 12.8)

fem estándar, también conocida como potencial de celda estándar (E°) La fem de una celda cuando todos los reactivos se encuentran en condiciones estándar. (Sección 20.4)

ferrimagnetismo Forma de magnetismo en la que los espines electrónicos de diferentes sitios de la red apuntan en direcciones opuestas, pero no se cancelan completamente. (Sección 23.8)

ferromagnetismo Forma de magnetismo en la que los espines electrónicos no apareados de sitios de la red se encuentran permanentemente alineados. (Sección 23.7)

fisión División de un núcleo atómico grande en dos más pequeños. (Sección 21.6)

fórmula empírica (fórmula más simple) Fórmula química que muestra los tipos de átomos y sus cantidades relativas en una sustancia, en la razón entera más pequeñas posibles. (Sección 2.6)

fórmula estructural Fórmula que muestra no sólo el número y clases de átomos en la molécula, sino también el arreglo (conexiones) de los átomos. (Sección 2.6)

fórmula molecular Fórmula química que indica el número real de átomos de cada elemento en una molécula de una sustancia. (Sección 2.6)

fórmula química Notación que utiliza símbolos químicos con subíndices numéricos para indicar las proporciones relativas de los átomos de los diferentes elementos en una sustancia. (Sección 2.6)

fosfolípido Forma molecular de un lípido que contiene grupos fosfato cargados. (Sección 25.9)

fotodisociación Ruptura de una molécula en dos o más fragmentos neutros, como resultado de la absorción de luz. (Sección 18.2)

fotoinización Eliminación de un electrón de un átomo o molécula por la absorción de luz. (Sección 18.2)

fotón Incremento más pequeño (un cuanto) de energía radiante; un fotón de luz con frecuencia ν tiene una energía igual a $h\nu$. (Sección 6.2)

fotosíntesis Proceso que ocurre en las hojas de las plantas mediante el cual la energía luminosa se utiliza para convertir bióxido de carbono y agua en carbohidratos y oxígeno. (Sección 24.2)

fracción molar Razón del número de moles de un componente de una mezcla, con respecto a las moles totales de todos los componentes; se abrevia como X , con un subíndice para identificar al componente. (Sección 10.6)

frecuencia Número de veces por segundo que una longitud de onda completa pasa por un punto dado. (Sección 6.1)

fuerza Magnitud física que se define como $F = ma$. Cualquier tipo de empujón o jalón ejercido sobre un objeto. (Sección 5.1)

fuerza dipolo-dipolo Fuerza que resulta de las interacciones de los dipolos de moléculas polares cercanas. (Sección 11.2)

fuerza electromotriz (fem) Medida de la fuerza impulsora para completar una reacción electroquímica. Diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda. La fuerza electromotriz se mide en voltios $1 V = 1 J/C$. También se le conoce como potencial de celda. (Sección 20.4)

fuerza ion-dipolo Fuerza electrostática que existe entre un ion y una molécula que posee un momento dipolar permanente. (Sección 11.2)

fuerzas de dispersión de London Fuerzas electrostáticas de atracción entre átomos o moléculas polares o no polares ocasionando dipolos inducidos temporales. (Sección 11.2)

fuerzas intermoleculares Fuerzas de atracción electrostáticas de corto alcance que operan entre las partículas de un sistema en la fase gaseosa, líquida o sólida. Estas mismas fuerzas ocasionan que los gases se licuen o solidifiquen a bajas temperaturas y altas presiones. (Capítulo 11: Introducción)

función de estado Propiedad de un sistema que es determinada por el estado o condición del sistema, y no por cómo llegó a ese estado; su valor es fijo cuando la temperatura, presión, composición y forma física están definidas; P , V , T , E y H son funciones de estado. (Sección 5.2)

función de onda Descripción matemática de un estado de energía permitido (un orbital) para un electrón, en el modelo mecánico-cuántico del átomo; en general se simboliza con la letra griega ψ . (Sección 6.5)

función de probabilidad radial Probabilidad de encontrar a un electrón a cierta distancia del núcleo. (Sección 6.6)

fundición Proceso en el que los materiales se forman en el transcurso de las reacciones químicas que ocurren separadamente en dos o más capas. Por ejemplo, las capas pueden ser escoria y metal fundido. (Sección 23.2)

fusión Unión de dos núcleos atómicos ligeros para formar uno más pesado. (Sección 21.6)

gas Materia que no tiene una forma ni volumen fijo; toma la forma y el volumen de su contenedor. (Sección 1.2)

gas ideal Gas hipotético cuyo comportamiento en términos de presión, volumen y temperatura, es completamente descrito por la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

gas natural Mezcla de compuestos hidrocarburos gaseosos que se presenta de forma natural, y

que está formada por hidrógeno y carbono. (Sección 5.8)

gases nobles Elementos del grupo 8A de la tabla periódica. (Sección 7.8)

geometría del dominio electrónico Arreglo tridimensional de los dominios electrónicos que se encuentran alrededor del átomo central de una molécula, de acuerdo con el modelo de RPECV. (Sección 9.2)

geometría molecular Arreglo espacial de los átomos de una molécula. (Sección 9.2)

glucógeno Nombre general para un grupo de polisacáridos de la glucosa que sintetizan los mamíferos y utilizan para almacenar la energía de los carbohidratos. Se encuentra en el músculo e hígado. (Sección 25.8)

glucosa Polihidroxialdehído cuya fórmula general es $CH_2OH(CHOH)_4CHO$; es el más importante de los monosacáridos. Se encuentra en la mayoría de las frutas y en los cereales. (Sección 25.8)

gray (Gy) Unidad del SI para la dosis de radiación, la cual equivale a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de material biológico; $1 Gy = 100 rad$. (Sección 21.9)

grupo Elementos que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica; los elementos del mismo grupo o familia presentan similitudes en su comportamiento químico. (Sección 2.5)

grupo alquilo Grupo (de átomos) que se forma al eliminar un átomo de hidrógeno de un alcano. (Sección 25.3)

grupo carbonilo El enlace doble $C=O$; característica principal de diversos grupos funcionales orgánicos, como las cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. (Sección 25.4)

grupo funcional Átomo o grupo de átomos que proporciona propiedades químicas características a un compuesto orgánico, centros de reactividad de las moléculas orgánicas. (Sección 25.1)

halógenos Elementos del grupo 7A de la tabla periódica. (Secciones 7.8 y 22.4)

hélice alfa (α) Estructura proteica en la que la estructura primaria de una proteína se enrolla en forma de hélice. Su estabilidad depende de los puentes de hidrógeno formados entre los grupos $C=O$ y $N-H$, de dos aminoácidos, en vueltas adyacentes. (Sección 25.7)

hélice doble Estructura del ADN que implica que dos cadenas de polinucleótidos se enrollan juntas en un arreglo helicoidal. Las dos cadenas de la hélice doble son complementarias, ya que las bases orgánicas de ambas se aparean para lograr una interacción óptima de los enlaces por puente de hidrógeno. (Sección 25.10)

hemoglobina Proteína que contiene hierro y que es responsable de llevar oxígeno al flujo sanguíneo. (Sección 18.4)

hibridación Mezcla de orbitales atómicos de diferentes tipos para producir un conjunto de orbitales híbridos (moleculares) equivalentes. (Sección 9.5)

hidratación Interacciones entre el soluto y las moléculas del disolvente (solvatación) cuando el disolvente es agua. (Sección 13.1)

hidrocarburos Compuestos formados sólo por carbono e hidrógeno. (Sección 2.9)

hidrocarburos aromáticos Compuestos hidrocarburos cuyos átomos de carbono tienen un arreglo cíclico plano, unidos por enlaces σ y π deslocalizados. (Sección 25.2)

hidrofílico Atracción de ciertas moléculas por el agua. El término con frecuencia se utiliza para describir un tipo de coloide. (Sección 13.6)

hidrofóbica Repulsión de ciertas moléculas por el agua. El término con frecuencia se utiliza para describir un tipo de coloide. (Sección 13.6)

hidrólisis Reacción química con agua en la que la molécula de agua se descompone en H^+ y OH^- . Cuando un catión o un anión reacciona con agua el pH cambia. (Sección 16.9)

hidrometalurgia Procesos químicos acuosos para recuperar un metal de una mena. (Sección 23.3)

hidruros iónicos Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales alcalinos y también con metales alcalinotérreos pesados (Ca, Sr y Ba); estos compuestos contienen el ion hidruro, H^- . (Sección 22.2)

hidruros metálicos Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición; estos compuestos contienen el ion hidruro H^- . (Sección 22.2)

hidruros moleculares Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con no metales y metaloides. (Sección 22.2)

hipótesis Explicación probable de una serie de observaciones o de una ley natural. (Sección 1.3)

hipótesis de Avogadro Afirmación que establece que volúmenes iguales de gases (diferentes) a la misma temperatura y presión contienen igual número de moléculas. (Sección 10.3)

hoja beta Forma estructural de proteínas en la que dos cadenas de aminoácidos están unidas mediante enlaces por puente de hidrógeno en una configuración en forma de cremallera. (Sección 25.7)

hueco Espacio libre en la banda de valencia de un semiconductor, creado por medio de dopado. (Sección 12.3)

indicador Sustancia añadida a una disolución, que cambia de color cuando el soluto agregado ha reaccionado con todo el soluto presente en la disolución. (Sección 4.6)

intercambio iónico Proceso en el que los iones de una disolución se sustituyen por otros iones que estaban sujetos a la superficie de una resina de intercambio iónico; por ejemplo el intercambio de cationes de agua dura, como el Ca^{2+} , por un catión de agua blanda, como el Na^+ , se utiliza para ablandar el agua. (Sección 18.6)

interhalógenos Compuestos formados entre dos elementos halógenos diferentes. Entre algunos ejemplos se encuentran el IBr y el BrF_3 . (Sección 22.4)

intermediario Sustancia formada en una etapa elemental de un mecanismo multietapas, y consumida en otra; no es un reactante ni tampoco un producto final de la reacción completa. (Sección 14.6)

ion Átomo o grupo de átomos (ion poliatómico) eléctricamente cargado; los iones pueden ser cargados positivamente (catión) o negativamente (anión), de acuerdo con la pérdida (carga positiva) o ganancia (carga negativa) de electrones que experimentan los átomos. (Sección 2.7)

ion complejo Grupo formado por un ion metálico central y las bases de Lewis (ligandos) unidas a él. (Secciones 17.5 y 24.1)

ion hidronio (H_3O^+) Forma predominante del protón en disolución acuosa. (Sección 16.2)

ion hidruro Ion formado por la adición de un electrón a un átomo de hidrógeno: H^- . (Sección 7.7)

ion poliatómico Grupo de dos o más átomos cargado eléctricamente. (Sección 2.7)

iones espectadores Iones que pasan sin cambio por una reacción y que aparecen en ambos lados de la ecuación iónica completa. (Sección 4.2)

isómeros Compuestos cuyas moléculas tienen la misma composición general, pero estructuras diferentes. (Sección 24.4)

isómeros de enlace Isómeros estructurales de compuestos de coordinación en los que un ligando difiere en el modo de unirse al ion metálico. (Sección 24.4)

isómeros de una esfera de coordinación Isómeros estructurales de compuestos de coordinación, en los que difieren los ligandos que se encuentran dentro de la esfera de coordinación. (Sección 24.4)

isómeros estructurales Compuestos que tienen la misma fórmula, pero difieren en el arreglo de los enlaces de los átomos. (Secciones 24.4 y 25.3)

isómeros geométricos Compuestos con el mismo tipo y número de átomos, y con la misma clase de enlaces químicos, pero con arreglos espaciales diferentes de esos átomos y enlaces. (Secciones 24.4 y 25.4)

isómeros ópticos Estereoisómeros en los que las dos formas del compuesto son imágenes especulares no pueden superponerse. (Sección 24.4)

isótopos Átomos del mismo elemento que contiene un número diferente de neutrones y que, por lo tanto, tienen masas diferentes. (Sección 2.3)

joule (J) Unidad de energía del SI, $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$. Una unidad relacionada es la caloría: $4.184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$. (Sección 5.1)

levorrotatorio, o simplemente levo o l Término utilizado para catalogar una molécula quiral que rota el plano de polarización de la luz polarizada en un plano hacia la izquierda (en sentido contrario a las manecillas del reloj). (Sección 24.4)

ley científica Afirmación verbal concisa o ecuación matemática que resume un amplio intervalo de observaciones o experiencias. (Sección 1.3)

ley de acción de masas Reglas mediante las que se expresa la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de los reactivos y productos, de acuerdo con la ecuación química balanceada de la reacción. (Sección 15.2)

ley de Avogadro Afirmación que establece que el volumen de un gas, mantenido a temperatura y presión constantes, es directamente proporcional al número de moles del gas. (Sección 10.3)

ley de Beer La luz absorbida por una sustancia (A) es igual al producto de su constante de absorción molar (a), la longitud de la trayectoria por la que pasa la luz (b) y la concentración molar de la sustancia (c): $A = abc$. (Sección 14.2)

ley de Boyle Ley que establece que a temperatura y cantidad de sustancia constante, el producto del volumen y la presión de una determinada cantidad de gas es constante. (Sección 10.3)

ley de Charles Ley que establece que a presión constante, el volumen de una cantidad dada de gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta. (Sección 10.3)

ley de conservación de la masa Ley científica que establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos, de tal manera que la masa permanece constante durante la reacción. (Sección 3.1)

ley de Dalton de las presiones parciales Ley que establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales que cada gas ejercería si estuviera solo en el mismo volumen y a la misma temperatura de la mezcla. (Sección 10.6)

ley de Graham Ley que establece que la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular. (Sección 10.8)

ley de Henry Ley que establece que la concentración de un gas en una disolución, C_g , es propor-

cional a la presión del gas sobre la disolución: $C_g = kP_g$. (Sección 13.3)

ley de Hess El calor (ΔH) en un proceso dado a presión constante puede expresarse como la suma de los calores (ΔH) de varios procesos que, cuando se juntan, da como resultado el proceso de interés. (Sección 5.6)

ley de la composición constante Ley que establece que la composición elemental de un compuesto puro es siempre la misma, independientemente de su fuente; también se conoce como **ley de las proporciones definidas**. (Sección 1.2)

ley de las proporciones definidas Ley que establece que la composición elemental de una sustancia pura es siempre la misma, independientemente de su fuente; también se conoce como **ley de la composición constante**. (Sección 1.2)

ley de Raoult Ley que establece que la presión parcial de un disolvente sobre una disolución, P_A , está dada por la presión de vapor del disolvente puro, P_A° , por la fracción molar de un disolvente en la disolución, X_A : $P_A = X_A P_A^\circ$. (Sección 13.5)

ley de velocidad Ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos (y en ocasiones, también con las de los productos). (Sección 14.3)

ligando Ion o molécula que se coordina con un átomo metálico o con un ion metálico para formar un complejo. (Sección 24.1)

ligando bidentado Ligando en el que dos átomos coordinantes se unen a un centro metálico. (Sección 24.2)

ligando monodentado Ligando que se une al ion metálico a través de un solo átomo donante. Ocupa una posición en la esfera de coordinación. (Sección 24.2)

ligando polidentado Ligando en el que dos o más átomos donantes pueden coordinarse con el mismo ion metálico. (Sección 24.2)

lípidos Molécula no polar derivada del glicerol y ácidos grasos que es utilizada por los organismos para el almacenamiento de energía a largo plazo. (Sección 25.9)

líquido Materia que tiene un volumen definido pero no una forma específica y toma la forma del recipiente que lo contiene. (Sección 1.2)

líquidos inmiscibles Líquidos que no se mezclan entre sí de manera importante. (Sección 13.3)

biosfera Parte de nuestro ambiente que consiste en tierra sólida. (Sección 23.1)

lixiviación Disolución selectiva de un mineral deseado mediante el paso de una disolución acuosa reactiva a través de una mena. (Sección 23.3)

lluvia ácida Agua de lluvia que se ha vuelto ácida debido a la absorción de óxidos ácidos contaminantes, en especial el SO_3 , producido por actividades humanas. (Sección 18.4)

longitud de enlace Distancia entre los centros de dos átomos enlazados. (Sección 8.8)

longitud de onda Distancia entre puntos idénticos de ondas sucesivas. (Sección 6.1)

masa Medida de la cantidad de material en un cuerpo. Mide la resistencia de un objeto al movimiento. En unidades del SI, la masa se mide en kilogramos. (Sección 1.4)

masa crítica Cantidad de material fisiónable necesario para mantener una reacción nuclear en cadena. (Sección 21.7)

masa molar Masa de un mol de sustancia expresada en gramos; es numéricamente igual al peso formular en unidades de masa atómica. (Sección 3.4)

masa supercrítica Cantidad de material fisiónable mayor que la masa crítica. (Sección 21.7)

materia Todo lo que ocupe espacio y tenga masa; material físico del universo. (Sección 1.1)

mecanismo de reacción Descripción detallada, o modelo, de cómo ocurre una reacción; es decir, el orden en que los enlaces se rompen y se forman, y los cambios en las posiciones relativas de los átomos, cuando la reacción se lleva a cabo. (Sección 14.6)

media reacción Ecuación de oxidación o de reducción que muestra explícitamente a los electrones involucrados, por ejemplo, $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$. (Sección 20.2)

mena Fuente de un elemento deseado o mineral, en general acompañada por grandes cantidades de otros materiales, como arena y arcilla. (Sección 23.1)

metales alcalinos Elementos del grupo 1A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

metales alcalinotérreos Elementos del grupo 2A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

metales del bloque f Los elementos lantánidos y actínidos en los que los orbitales 4f o 5f están parcialmente ocupados. (Sección 6.9)

metaloides Elementos que se encuentran a lo largo de la línea diagonal que separa a los metales de los no metales en la tabla periódica; las propiedades de los metaloides son intermedias entre las que presentan los metales y los no metales. (Sección 2.5)

metalurgia Ciencia que trata de la extracción de metales de sus fuentes naturales mediante una combinación de procesos químicos y físicos. También se ocupa de las propiedades y estructuras de los metales y aleaciones. (Sección 23.1)

método científico Proceso general de adelantar el conocimiento científico mediante la realización de observaciones experimentales y la formulación de hipótesis, teorías y leyes. (Sección 1.3)

mezcla Combinación de dos o más sustancias en la que cada sustancia mantiene su propia identidad química. (Sección 1.2)

mezcla racémica Mezcla con cantidades iguales de formas dextrorrotatorias y levorrotatorias de una molécula quiral. Una mezcla racémica no rota el plano de la luz polarizada. (Sección 24.4)

microestado Estado de un sistema en un instante particular; una de las varias formas equivalentes energéticamente posibles de acomodar los componentes de un sistema para lograr un estado particular. (Sección 19.3)

mineral Material sólido e inorgánico presente en la naturaleza, como el carbonato de calcio, el cual se encuentra como calcita. (Sección 23.1)

miscible Líquidos que se mezclan en todas las proporciones. (Sección 13.3)

modelo de colisiones Modelo de velocidades de reacción basado en la idea de que las moléculas deben colisionar para reaccionar; explica los factores que influyen en las velocidades de reacción, en términos de la frecuencia de las colisiones, el número de colisiones cuyas energías exceden la energía de activación, y la probabilidad de que las colisiones ocurran con orientaciones adecuadas. (Sección 14.5)

modelo de llave-cerradura Modelo de la acción enzimática en el que el sustrato se representa como si encajara específicamente en el sitio activo de la enzima. Se supone que al unirse con el sitio activo, el sustrato de alguna manera se activa para llevar a cabo la reacción. (Sección 14.7)

modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) Modelo que explica el arreglo geométrico de pares de electrones compartidos y no compartidos de un átomo central, en

términos de las repulsiones entre pares de electrones. (Sección 9.2)

modelo del mar de electrones Modelo que representa al metal como una conformación de cationes metálicos en un "mar de electrones" de valencia. (Sección 23.5)

mol Cantidad de materia en gramos que contiene un número de Avogadro (6.022×10^{23}) de unidades individuales contenidas; por ejemplo, un mol de H_2O es 6.022×10^{23} moléculas de H_2O . (Sección 3.4)

molalidad Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por kilogramo de disolvente; se simboliza como *m*. (Sección 13.4)

molaridad Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por litro de disolución; se simboliza como *M*. (Sección 4.5)

molécula Combinación química de dos o más átomos. (Secciones 1.1 y 2.6)

molécula diatómica Molécula formada por sólo dos átomos. (Sección 2.6)

molécula polar Molécula que posee un momento dipolar diferente de cero. (Sección 8.4)

molecularidad Número de moléculas que participan como reactivos en una reacción elemental. (Sección 14.6)

momento Producto de la masa, *m*, y la velocidad, *v*, de un objeto. (Sección 6.4)

momento dipolar Medida de la separación y magnitud de cargas parcialmente positivas y negativas de moléculas polares. (Sección 8.4)

monómeros Moléculas con pesos moleculares bajos que pueden unirse entre sí (polimerizarse) para formar un polímero. (Sección 12.6)

monosacárido Azúcar simple que comúnmente contiene seis átomos de carbono. La unión de unidades de monosacáridos por reacciones de condensación da como resultado la formación de polisacáridos. (Sección 25.8)

movimiento de traslación Movimiento en el que una molécula completa se mueve en una dirección definida. (Sección 19.3)

movimiento rotacional Movimiento de una molécula como si girara como un trompo. (Sección 19.3)

movimiento vibratorio Movimiento de los átomos dentro de una molécula en donde se acercan y se alejan periódicamente entre sí. (Sección 19.3)

nanomaterial Material cuyas características útiles son el resultado de dimensiones en el intervalo de 1 a 100 nm. (Sección 12.9)

nanotecnología Tecnología que depende de las propiedades de la materia en la nanoescala, es decir, en el intervalo de 1 a 100 nm. (Sección 12.9)

negro de carbón Forma microcristalina del carbono. (Sección 22.9)

neutrón Partícula eléctricamente neutra que se encuentra en el núcleo de un átomo; tiene aproximadamente la misma masa que un protón. (Sección 2.3)

no electrolito Sustancia que no se ioniza en agua y, como consecuencia, forma una disolución no conductora. (Sección 4.1)

nodo Lugar geométrico de los puntos de un átomo en el que la densidad electrónica es cero. Por ejemplo, el nodo de un orbital 2s es una superficie esférica. (Sección 6.6)

nomenclatura química Reglas utilizadas para nombrar sustancias. (Sección 2.8)

núcleo Parte muy pequeña, muy densa y cargada positivamente de un átomo; consta de protones y neutrones. (Sección 2.2)

nucleón Partícula que se encuentra en el núcleo de un átomo. (Sección 21.1)

nucleótido Compuesto que se forma a partir de una molécula de ácido fosfórico, una molécula de azúcar, y una base nitrogenada orgánica. Los nucleótidos forman polímeros lineales conocidos como ADN y ARN, los cuales intervienen en la síntesis de proteínas y en la reproducción celular. (Sección 25.11)

núclido Núcleo de un isótopo específico de un elemento. (Sección 2.3)

número atómico Número de protones en el núcleo de un átomo de un elemento (este número determina la identidad del elemento). (Sección 2.3)

número cuántico magnético de espín (m_s) Número cuántico asociado con el espín del electrón; puede tener los valores $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. (Sección 6.7)

número de Avogadro Equivale a 6.022×10^{23} unidades que existen en un mol. Por ejemplo el número de átomos de ^{12}C en exactamente 12 g de ^{12}C ; es igual a 6.022×10^{23} . (Sección 3.4)

número de coordinación Número de átomos adyacentes a los que un átomo se encuentra directamente unido. En un complejo, el número de coordinación del ion metálico es el número de átomos donantes a los que está unido. (Secciones 11.7 y 24.1)

número de masa Suma del número de protones y neutrones en el núcleo de un átomo específico. (Sección 2.3)

número de oxidación (estado de oxidación) Número hipotético positivo o negativo que se asigna a un elemento de una molécula o ion, sobre la base de un conjunto de reglas formales; hasta cierto punto refleja el carácter positivo o negativo de dicho átomo. (Sección 4.4)

números mágicos Número de protones y neutrones que da como resultado un núcleo muy estable. (Sección 21.2)

ondas de materia Término utilizado para describir las características ondulatorias de una partícula. (Sección 6.4)

ópticamente activo Que posee la capacidad de rotar el plano de la luz polarizada. (Sección 24.4)

orbital Estado de energía permitido para un electrón en el modelo mecánico-cuántico del átomo; el término orbital también se utiliza para describir la distribución espacial del electrón. Un orbital se define mediante los valores de tres números cuánticos: *n*, *l* y *m_l*. (Sección 6.5)

orbital híbrido Orbital que resulta de la mezcla de orbitales atómicos de diferentes tipos en el mismo átomo. Por ejemplo, un híbrido sp^3 resulta de la mezcla, o hibridación, de un orbital *s* y tres orbitales *p*. (Sección 9.5)

orbital molecular (OM) Estado permitido para un electrón en una molécula. De acuerdo con la teoría de orbitales moleculares, un orbital molecular es totalmente análogo a un orbital atómico, el cual es un estado permitido para un electrón en un átomo. La mayoría de los orbitales moleculares de enlace se clasifican como σ o π , según la disposición de la densidad electrónica con respecto al eje internuclear. (Sección 9.7)

orbital molecular de antienlace Orbital molecular en el que la densidad electrónica se concentra fuera de la región entre los dos núcleos de átomos enlazados. Tales orbitales, designados como σ^* o π^* , son menos estables (o tienen mayor energía) que los orbitales moleculares de enlace. (Sección 9.7)

orbital molecular de enlace Orbital molecular en el que la densidad electrónica se concentra en la

región internuclear. La energía del orbital molecular de enlace es menor que la energía de los orbitales atómicos individuales a partir de los cuales se forma. (Sección 9.7)

orbital molecular pi (π) Orbital molecular que concentra la densidad electrónica en lados opuestos de una línea imaginaria que pasa a través del núcleo. (Sección 9.8)

orbital molecular sigma (σ) Orbital molecular que centra la densidad electrónica alrededor de una línea imaginaria que pasa a través de dos núcleos. (Sección 9.7)

orbitales de valencia Orbitales que contienen los electrones de la capa externa de un átomo. (Capítulo 7: Introducción)

orden de enlace Número de pares de electrones de enlace compartidos entre dos átomos, menos el número de pares de electrones antienlazantes: orden de enlace = (número de electrones de enlace - número de electrones de antienlace)/2. (Sección 9.7)

orden de reacción Potencia a la que se eleva la concentración del reactivo en la ley de velocidad. (Sección 14.3)

orden general de reacción Suma de los órdenes de reacción de todos los reactivos que aparecen en la expresión de velocidad, cuando ésta puede expresarse como $\text{velocidad} = k[A]^a[B]^b \dots$ (Sección 14.3)

ósmosis Movimiento neto de un disolvente a través de una membrana semipermeable hacia la disolución que tiene una mayor concentración de soluto. (Sección 13.5)

ósmosis inversa Proceso mediante el cual las moléculas de agua se mueven por la acción de una presión elevada a través de una membrana semipermeable, desde una disolución más concentrada hacia una menos concentrada. (Sección 18.5)

oxiácido Compuesto que se forma al reaccionar un óxido ácido (anhídrido no metálico) más agua. (Sección 16.10)

oxianión Anión poliatómico que contiene uno o más átomos de oxígeno. (Sección 2.8)

oxidación Proceso en el que una sustancia pierde uno o más electrones. (Sección 4.4)

óxido ácido (anhídrido ácido) Óxido que reacciona con una base para formar una sal, o con agua para formar un ácido. (Sección 22.5)

óxido básico (anhídrido básico) Óxido metálico que reacciona con agua para formar una base, o con un ácido para formar una sal y agua. (Sección 22.5)

óxidos (metálicos) e hidróxidos anfóteros Óxidos e hidróxidos que sólo son ligeramente solubles en agua, pero que se disuelven al agregarles un ácido o una base. (Sección 17.5)

ozono Nombre dado al O_3 , un alótropo del oxígeno. (Sección 7.8)

par ácido-base conjugado Un ácido y una base, como H_2O y OH^- , que sólo difieren por la presencia o ausencia de un protón y son parte de un equilibrio ácido base. (Sección 16.2)

par enlazante En una estructura de Lewis, par de electrones que comparten dos átomos. (Sección 9.2)

par no enlazante En una estructura de Lewis, par de electrones asignados por completo a un átomo; también se le conoce como par solitario. (Sección 9.2)

paramagnetismo Propiedad que una sustancia posee si contiene uno o más electrones desapareados. Una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético. (Sección 9.8)

partes por billón (ppb) Concentración de una disolución de soluto por 10^9 (miles de millones) de disolución; es aproximadamente igual a microgramos de soluto por litro de disolución para disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

partes por millón (ppm) Concentración de una disolución de soluto por 10^6 (millones) de disolución; es aproximadamente igual a miligramos de soluto por litro de disolución para disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

partículas alfa Partículas que son idénticas al núcleo del helio-4, y que consisten en dos protones y dos neutrones; su símbolo es ${}^4_2\text{He}$ o α . (Sección 21.1)

partículas beta Electrones energéticos rápidos emitidos desde el núcleo; símbolo ${}^0_{-1}\text{e}$. (Sección 21.1)

partículas subatómicas Partículas como los protones, neutrones y electrones en un átomo. (Sección 2.2)

pascal (Pa) Unidad de presión del SI: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. (Sección 10.2)

periodo Conjunto de elementos que se encuentran en una fila horizontal de la tabla periódica. (Sección 2.5)

peso atómico Masa promedio de los átomos de un elemento expresada en unidades de masa atómica (uma); es numéricamente igual a la masa en gramos de un mol del elemento. (Sección 2.4)

peso formular Masa del conjunto de átomos representados por una fórmula química. Por ejemplo, el peso formular del NO_2 (46.0 uma) es la suma de las masas de un átomo de nitrógeno y de dos átomos de oxígeno. (Sección 3.3)

peso molecular Masa del conjunto de átomos representados por la fórmula química de una molécula. (Sección 3.3)

petróleo Combustible líquido presente en la naturaleza compuesto por cientos de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos. (Sección 5.8)

pH Potencial Hidrógeno. Logaritmo negativo base 10 de la concentración de iones de hidrógeno acuoso: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. (Sección 16.4)

pirometalurgia Proceso por medio del cual el calor convierte al mineral de una mena de una forma química a otra y, en algún momento, en un metal libre. (Sección 23.2)

plástico Material formado de una macromolécula orgánica llamada polímero; carece de un punto fijo de ebullición y posee propiedades de flexibilidad y elasticidad que permite moldearlo mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.6)

plástico termofijo Polímero que, una vez formado en un molde particular, no puede moldearse de nuevo mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.2)

polaridad de enlace Medida del grado en el que los electrones se comparten de manera desigual entre los dos átomos que forman un enlace químico. (Sección 8.4)

polarizabilidad Facilidad con que la nube electrónica de un átomo o molécula se distorsiona por una influencia externa, y que por lo tanto origina un momento dipolar. (Sección 11.2)

polimerización por adición Polimerización que ocurre por el acoplamiento de monómeros utilizando sus enlaces múltiples sin formar otros productos durante la reacción. (Sección 12.6)

polimerización por condensación Polimerización en la que las moléculas se unen unas con otras mediante reacciones de condensación. (Sección 12.6)

polímero Molécula grande de alta masa molecular formada por la unión, o polimerización, de un gran número de moléculas de baja masa molecu-

lar. Las moléculas individuales que forman el polímero se conocen como monómeros. (Sección 12.6)

polipéptido Polímero de aminoácidos que tiene un peso molecular de menos de 10,000. (Sección 25.7)

polisacárido Sustancia formada por muchas unidades de monosacáridos enlazados. (Sección 25.8)

porcentaje de ionización Porcentaje de una sustancia que experimenta la ionización en disolución acuosa. El término aplica a las disoluciones de ácidos y bases débiles. (Sección 16.6)

porcentaje de masa Cantidad de unidades de masa de una sustancia en 100 unidades (iguales) de masa total que la contienen. (Sección 13.4)

potencial de rendimiento Razón del rendimiento real (experimental) de un producto con respecto a su rendimiento teórico (calculado), multiplicado por 100. (Sección 3.7)

porfirina Complejo derivado de la molécula de porfina. (Sección 24.2)

positrón Partícula con la misma masa que un electrón, pero con carga positiva; su símbolo es ${}^0_1\text{e}$. (Sección 21.1)

potencial de celda Medida de la fuerza impulsora, o de "presión eléctrica", para realizar una reacción electroquímica; se mide en voltios: $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$. También se le conoce como fuerza electromotriz (fem). (Sección 20.4)

potencial de electrodo estándar Vea potencial de reducción estándar. (Sección 20.24)

potencial de reducción estándar (E°_{red}) Potencial de una semirreacción de reducción bajo condiciones estándar, medido con respecto al electrodo de hidrógeno estándar. El potencial de reducción estándar también se conoce como potencial de electrodo estándar. (Sección 20.4)

precipitado Sustancia insoluble que se forma en una disolución y se separa de ella. (Sección 4.2)

precisión Cercanía entre diversas medidas coincidentes de la misma cantidad; reproducibilidad de una medición. (Sección 1.5)

presión Medida de la fuerza ejercida sobre una unidad de área. En química, la presión en general se expresa en unidades de atmósferas (atm) o torr: $760 \text{ torr} = 1 \text{ atm}$; en el SI, las unidades de presión se expresan en pascasles (Pa). (Sección 10.2)

presión atmosférica estándar Se define como 760 torr o, en unidades SI, 101.325 kPa . (Sección 10.2)

presión crítica Presión a la que un gas, en su temperatura crítica, se convierte a estado líquido. (Sección 11.4)

presión de vapor Presión ejercida por un vapor en equilibrio con su fase líquida o sólida. (Sección 11.5)

presión osmótica Presión que debe aplicarse a una disolución para detener la ósmosis de un disolvente puro hacia la disolución. (Sección 13.5)

presión parcial Presión ejercida por un gas específico en una mezcla gaseosa. (Sección 10.6)

primera ley de la termodinámica Afirmación basada en nuestra experiencia que establece que la energía se conserva en cualquier proceso. Podemos expresar esta ley de muchas maneras. Una de las expresiones más útiles es la que establece que el cambio en la energía interna, ΔE , de un sistema en cualquier proceso, es igual al calor, q , añadido al sistema, más el trabajo, w , que realiza el entorno sobre el sistema: $\Delta E = q + w$. (Sección 5.2)

principio de exclusión de Pauli Regla que establece que dos electrones de un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (n , l , m_l y m_s). Como consecuencia de este principio, no

pueden existir más de dos electrones en cualquier orbital atómico. (Sección 6.7)

principio de incertidumbre Principio que establece que existe una incertidumbre inherente a la precisión con la que podemos especificar simultáneamente la posición y el momento de una partícula. Esta incertidumbre es importante sólo para las partículas cuya masa es extremadamente pequeña, como en el caso de los electrones. (Sección 6.4)

principio de Le Châtelier Principio que establece que cuando perturbamos un sistema en equilibrio químico, las concentraciones relativas de los reactivos y productos cambian para revertir parcialmente los efectos de la perturbación. (Sección 15.7)

proceso Bayer En la recuperación de aluminio, procedimiento hidrometalúrgico para purificar la bauxita de las menas que la contienen. (Sección 23.3)

proceso cal-carbonato Método utilizado en el tratamiento de agua a gran escala para reducir su dureza mediante la eliminación de Mg^{2+} y Ca^{2+} . Las sustancias añadidas al agua son cal, CaO , o hidróxido de calcio [cal apagada, $Ca(OH)^2$], y carbonato de sodio, Na_2CO_3 , en cantidades definidas por las concentraciones de los iones no deseados. (Sección 18.6)

proceso endotérmico Proceso en el que un sistema absorbe calor de sus alrededores. Proceso que requiere energía de su entorno para llevarse a cabo. (Sección 5.2)

proceso espontáneo Proceso que puede proceder en una dirección dada, como se escribe o describe, sin la necesidad de ser impulsado por una fuente de energía externa. Un proceso puede ser espontáneo, aunque sea muy lento. (Sección 19.1)

proceso exotérmico Proceso en el que un sistema libera calor hacia sus alrededores. (Sección 5.2)

proceso Haber Sistema catalítico y condiciones de temperatura y presión, desarrollado por Fritz Haber y colaboradores para la formación de NH_3 a partir de H_2 y N_2 . (Sección 15.1)

proceso Hall Proceso utilizado para obtener aluminio a partir de la electrólisis de Al_2O_3 disuelto en criolita fundida, Na_3AlF_6 . (Sección 23.4)

proceso irreversible Proceso que no puede revertirse para restablecer los estados originales tanto del sistema como de su entorno. Cualquier proceso espontáneo es irreversible. (Sección 19.1)

proceso isotérmico Aquél que ocurre a temperatura constante. (Sección 19.1)

proceso Ostwald Proceso industrial utilizado para producir ácido nítrico a partir del amoníaco. El NH_3 se oxida catalíticamente con O_2 para formar NO ; el NO en el aire se oxida a NO_2 ; el HNO_3 se forma en una reacción de desproporción cuando el NO_2 se disuelve en agua. (Sección 22.7)

proceso reversible Proceso que puede pasar de un estado a otro por exactamente la misma trayectoria; un sistema en equilibrio es reversible si el equilibrio puede ser desplazado por una modificación infinitesimal de una variable como la temperatura. (Sección 19.1)

proceso sol-gel Proceso en el que se producen partículas extremadamente pequeñas (0.003 a $0.1 \mu m$ de diámetro) de tamaño uniforme, en una serie de etapas químicas seguidas de calentamiento controlado. (Sección 12.4)

producto Sustancia producida en una reacción química; aparece del lado derecho de la flecha de una ecuación química. (Sección 3.1)

propiedad Característica que proporciona identidad única a una muestra de materia. (Sección 1.1)

propiedad extensiva Propiedad que depende de la cantidad de material considerado; por ejemplo, masa o volumen. (Sección 1.3)

propiedad intensiva Propiedad que es independiente de la cantidad de material considerada, por ejemplo, la densidad. (Sección 1.3)

propiedades coligativas Propiedades de un disolvente (disminución de la presión de vapor, disminución del punto de congelación, aumento del punto de ebullición, presión osmótica) que dependen de la concentración total de las partículas del soluto presente. (Sección 13.5)

propiedades físicas Propiedades que pueden medirse sin cambiar la composición de una sustancia, por ejemplo, el color y el punto de congelación. (Sección 1.3)

propiedades químicas Propiedades que describen la composición de una sustancia y su reactividad; cómo la sustancia reacciona o se transforma en otras sustancias. (Sección 1.3)

protección catódica Forma de proteger a un metal contra la corrosión, haciéndolo el cátodo de una celda voltaica. Esto puede lograrse pegándole un metal que sea más fácil de oxidar, el cual funciona como un ánodo de sacrificio, al metal a proteger. (Sección 20.8)

proteína Biopolímero formado a partir de aminoácidos unidos por enlace peptídico. (Sección 25.7)

protio Isótopo más común del hidrógeno. (Sección 22.2)

protón Partícula subatómica cargada positivamente que se encuentra en el núcleo de un átomo. (Sección 2.3)

punto de ebullición normal Temperatura a la cual un material hierve a 1 atm de presión. (Sección 11.5)

punto de equivalencia En una titulación, el punto en el que el soluto añadido reacciona por completo con el soluto presente en la disolución. (Sección 4.6)

punto de fusión normal Temperatura a la cual un material funde a 1 atm de presión. (Sección 11.6)

punto triple Temperatura a la que las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten en equilibrio. (Sección 11.6)

química Disciplina científica que trata sobre la composición, propiedades y transformaciones de la materia. (Capítulo 1: Introducción)

química orgánica Estudio de los compuestos que contienen carbono y que por lo general contienen enlaces carbono-carbono. (Sección 2.9; Capítulo 25: Introducción)

química verde Química que promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana, y que preserve el ambiente. (Sección 18.7)

quiral Término que describe a una molécula o ion que no puede superponerse sobre su imagen especular. (Secciones 24.4 y 25.5)

rad Medida de la energía de radiación que absorbe un tejido u otro material biológico; $1 \text{ rad} = \text{transferencia de } 1 \times 10^{-2} \text{ J de energía por kilogramo de material}$ (Sección 21.9)

radiación electromagnética (energía radiante) Forma de energía que tiene ondas características, la cual se propaga a través del vacío a una velocidad característica de $3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$. (Sección 6.1)

radiación gamma Radiación electromagnética de alta energía que emana del núcleo de un átomo radiactivo cuando los nucleones de éste se reorganizan para formar arreglos más estables. (Sección 21.1)

radiación ionizante Radiación que tiene suficiente energía para eliminar un electrón de una molécula, y por lo tanto ionizarla. (Sección 21.9)

radiación no ionizante Radiación que no tiene la energía suficiente para separar un electrón de una molécula. (Sección 21.9)

radiactivo Que posee radiactividad, la cual es la desintegración espontánea de un núcleo atómico inestable, acompañada por la emisión de radiación. (Sección 2.2; Capítulo 21: Introducción)

radical libre Sustancia con uno o más electrones desapareados. (Sección 21.9)

radio atómico de enlace Radio de un átomo definido por las distancias que lo separan de otros átomos a los que está enlazado químicamente. (Sección 7.3)

radio atómico Estimación del tamaño de un átomo. Vea radio atómico de enlace. (Sección 7.3)

radioisótopo Isótopo radiactivo; es decir, uno que experimenta cambios nucleares con emisión de radiación. (Sección 21.1)

radionúclido Núclido radiactivo. (Sección 21.1)

radiotrazador Radioisótopo que puede utilizarse para trazar la trayectoria de un elemento en un sistema químico. (Sección 21.5)

raíz de la velocidad cuadrática media (μ) Raíz cuadrada del promedio de las velocidades al cuadrado de las moléculas de gas, en una muestra de gas. (Sección 10.7)

rayos catódicos Flujos de electrones que se producen cuando se aplica un alto voltaje a los electrodos de un tubo al vacío. (Sección 2.2)

reacción bimolecular Reacción elemental que involucra dos moléculas. (Sección 14.6)

reacción de adición Reacción en la que un reactivo se agrega a los dos átomos de carbono de un enlace múltiple carbono-carbono. (Sección 25.3)

reacción de combinación Reacción química en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto. (Sección 3.2)

reacción de combustión Reacción química que ocurre con desprendimiento de calor y en general produce una flama; la mayoría de las combustiones involucran reacciones con oxígeno, como al encender un cerillo. (Sección 3.2)

reacción de condensación Reacción química en la que una pequeña molécula (como la del agua) se separa de entre dos moléculas que reaccionan. (Secciones 12.6 y 22.8)

reacción de descomposición Reacción química en la que un solo compuesto reacciona para dar dos o más productos. (Sección 3.2)

reacción de desplazamiento Reacción en la que un elemento reacciona con un compuesto y desplaza uno de los elementos del compuesto. (Sección 4.4)

reacción de electrólisis Reacción redox no espontánea que se produce como resultado del paso de una corriente bajo un potencial eléctrico externo suficiente. Los dispositivos en los que se efectúan las reacciones de electrólisis se conocen como celdas electrolíticas. (Sección 20.9)

reacción de intercambio (metátesis) Reacción entre compuestos que cuando se escriben con ecuación molecular parecen involucrados en el intercambio de iones de los dos reactivos. (Sección 4.2)

reacción de metátesis (intercambio) Reacción en la que dos sustancias reaccionan por medio del intercambio de sus iones componentes: $AX + BY \rightarrow AY + BX$. Las reacciones de precipitación y de neutralización ácido-base son ejemplos de reacciones de metátesis. (Sección 4.2)

reacción de neutralización Reacción en la que un ácido y una base reaccionan en cantidades estequiométricamente equivalentes; la reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal. (Sección 4.3)

reacción de oxidación-reducción (redox) Reacción química en la que cambian los estados de oxidación de ciertos átomos debido a la transferencia de electrones. (Capítulo 20: Introducción)

reacción de precipitación Reacción que ocurre entre sustancias en disolución en la que uno de los productos es insoluble. (Sección 4.2)

reacción de primer orden Reacción en la que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de un solo reactivo, elevada a la primera potencia. (Sección 14.4)

reacción de segundo orden Reacción en la que el orden de reacción general (la suma de los exponentes de la concentración) en la ley de velocidad es 2. (Sección 14.4)

reacción elemental Proceso en una reacción química que se efectúa en una sola etapa. Una reacción química completa consiste en una o más reacciones elementales o etapas. (Sección 14.6)

reacción en cadena Serie de reacciones en la que una reacción inicia la siguiente. (Sección 21.7)

reacción redox (oxidación-reducción) Reacción en la que ciertos átomos experimentan cambios en sus estados de oxidación. Si la sustancia aumenta su estado de oxidación, se oxida; si la sustancia disminuye su estado de oxidación, se reduce. (Sección 4.4 y Capítulo 20: Introducción)

reacción termolecular Reacción elemental que involucra tres moléculas. Estas reacciones son raras. (Sección 14.6)

reacción termonuclear Otro nombre para las reacciones de fusión; reacciones en las que dos núcleos ligeros se unen para formar uno más masivo. (Sección 21.8)

reacción unimolecular Reacción elemental que involucra a una sola molécula. (Sección 14.6)

reacciones de sustitución Reacciones en las que un átomo (o grupo de átomos) reemplaza a otro átomo (o grupo) dentro de una molécula; por lo general, las reacciones de sustitución son comunes en los alcanos e hidrocarburos aromáticos. (Sección 25.4)

reacciones químicas Procesos mediante los cuales una o más sustancias se transforman en otras; también se conocen como cambios químicos. (Sección 1.3)

reactivo Sustancia inicial en una reacción química; aparece del lado izquierdo de la flecha de una ecuación química. (Sección 3.1)

reactivo limitante Reactivo presente como la cantidad estequiométrica más pequeña en una mezcla de reactivos; la cantidad de producto que puede formar está limitada por el consumo del reactivo limitante. (Sección 3.7)

red cristalina Red imaginaria de puntos en los que la unidad de repetición de la estructura de un sólido (el contenido de la celda unitaria) puede visualizarse fija para obtener la estructura del cristal. Cada punto representa un entorno idéntico en el cristal. (Sección 11.7)

reducción Proceso en el que una sustancia gana uno o más electrones. (Sección 4.4)

refinación Proceso para convertir una forma impura de un metal en una sustancia más útil de composición bien definida. Por ejemplo, el lingote de arrabio (de hierro) crudo de un alto horno se refina en un convertidor para producir aceros de composición deseada. (Sección 23.2)

regla de Hund Regla que establece que los electrones ocupen orbitales degenerados para incrementar al máximo el número de electrones con el mismo espín. En otras palabras, cada orbital tiene un electrón en él antes de que ocurra el apareamiento de electrones en los orbitales. Observe que esta regla sólo aplica a orbitales degenerados, lo que significa que tienen la misma energía. (Sección 6.8)

regla del octeto Regla que establece que los átomos unidos tienden a poseer o a compartir un total de ocho electrones de la capa de valencia. (Sección 8.1)

rem Medida del daño biológico ocasionado por radiación; $\text{rem} = \text{rad} \times \text{EBR}$. (Sección 21.9)

rendimiento teórico Cantidad de producto que se estima obtener cuando todos los reactivos limitantes reaccionan al 100% de acuerdo con la reacción balanceada. (Sección 3.7)

sal Compuesto iónico que se forma al reemplazar uno o más hidrógenos de un ácido por otros cationes. (Sección 4.3)

salinidad Medida del contenido de sal en el agua de mar, salmuera o en agua salobre. Es igual a la masa en gramos de sales disueltas presentes en 1 kg de agua de mar. (Sección 18.5)

saponificación Hidrólisis de un éster en presencia de una base. (Sección 25.4)

segunda ley de la termodinámica Afirmación basada en nuestra experiencia que indica que hay una dirección en la forma en que ocurren los eventos en la naturaleza. Cuando un proceso ocurre de manera espontánea en una dirección, no es espontáneo en la dirección inversa. Es posible plantear la segunda ley de diferentes formas, pero todas se remiten a la misma idea sobre la espontaneidad. Uno de los planteamientos más comunes en el contexto de la química es que en cualquier proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta. (Sección 19.2)

semiconductor Sólido con conductividad eléctrica entre un metal y un material aislante. (Sección 12.1)

semiconductor elemental Material semiconductor formado por un solo elemento cuya conductividad eléctrica es intermedia entre los metales y los aislantes. (Sección 12.3)

serie de actividad Lista de metales ordenada de manera decreciente de acuerdo con la facilidad para oxidarse. (Sección 4.4)

serie de desintegración nuclear Serie de reacciones nucleares que inicia con un núcleo inestable y termina con uno estable; también se conoce como serie radiactiva. (Sección 21.2)

serie espectroquímica Lista de ligandos ordenados según sus capacidades para desdoblar las energías del orbital d (de acuerdo con la terminología del modelo de campo cristalino). (Sección 24.6)

serie isoelectrónica Serie de átomos, iones o moléculas que tiene el mismo número de electrones. (Sección 7.3)

serie radiactiva Serie de reacciones nucleares que comienza con un núcleo inestable y termina con uno estable. También se le conoce como serie de desintegración nuclear. (Sección 21.2)

silicatos Compuestos que contienen silicio y oxígeno, estructuralmente se basan en el tetraedro SiO_4 . (Sección 22.10)

símbolo de Lewis (símbolo de electrón-punto) Símbolo químico para un elemento, con un punto para cada electrón de valencia. (Sección 8.1)

sistema En termodinámica, parte del universo que elegimos estudiar. Debemos ser cuidadosos

al establecer exactamente lo que contiene el sistema y la transferencia de energía que puede tener con sus alrededores. (Sección 5.1)

sistema métrico Sistema de medición utilizado por la ciencia en la mayoría de los países. El metro y el gramo son ejemplos de unidades métricas. (Sección 1.4)

sitio activo Región específica de un catalizador heterogéneo o de una enzima en la que ocurre la reacción. (Sección 14.7)

sólido Materia que tiene forma y volumen definidos. (Sección 1.2)

sólido amorfo Sólido cuyo arreglo molecular carece de un amplio patrón regular. (Sección 11.7)

sólido cristalino (cristal) Sólido cuyo arreglo interno de átomos, moléculas o iones muestra una repetición regular en cualquier dirección a través del sólido. (Sección 11.7)

sólidos de red covalente Sólidos en los que las unidades que forman la red tridimensional están unidos por enlaces covalentes. (Sección 11.8)

sólidos iónicos Sólidos formados por iones. (Sección 11.8)

sólidos metálicos Sólidos formados por átomos metálicos. (Sección 11.8)

sólidos moleculares Sólidos que están compuestos de moléculas. (Sección 11.8)

solubilidad Cantidad de una sustancia que se disuelve en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica para formar una disolución saturada. (Secciones 4.2 y 13.2)

soluto Sustancia disuelta en un disolvente para formar una disolución; en general, es el componente de una disolución presente en la cantidad más pequeña. (Sección 4.1)

solvatación Agrupación de moléculas de disolvente (hidratación si es agua) alrededor de una partícula de soluto. (Sección 13.1)

subcapa Uno o más orbitales con el mismo conjunto de números cuánticos n y l . Por ejemplo, nos referimos a la subcapa $2p$ ($n = 2, l = 1$), la cual está compuesta por tres orbitales ($2p_x, 2p_y$ y $2p_z$). (Sección 6.5)

superconductividad Flujo "sin fricción" de electrones que se presenta cuando una sustancia pierde toda resistencia al flujo de corriente eléctrica. (Sección 12.1)

superconductividad a alta temperatura Flujo "sin fricción" de corriente eléctrica (superconductividad) a temperaturas superiores a los 30 K, en ciertos complejos de óxidos metálicos. (Sección 12.1)

superconductor Material capaz de conducir una corriente eléctrica sin resistencia aparente cuando se enfría por debajo de una temperatura de transición, T_c . (Sección 12.50)

sustancia pura Materia que tiene una composición fija y propiedades bien definidas. (Sección 1.2)

sustrato Sustancia que experimenta una reacción en un sitio activo de una enzima. (Sección 14.7)

tabla periódica Acomodo de elementos en orden creciente de número atómico, de tal manera que los elementos que tienen propiedades similares se colocan en columnas verticales. (Sección 2.5)

temperatura crítica Temperatura más alta en la que es posible convertir la forma gaseosa de una sustancia a su forma líquida. La temperatura crítica se incrementa cuando aumenta la magnitud de las fuerzas intermoleculares. (Sección 11.4)

temperatura de transición superconductora (T_c) Temperatura por debajo de la cual una sustancia presenta superconductividad. (Sección 12.1)

temperatura y presión estándar (TPE) Se definen como 0 °C y 1 atm de presión; con frecuencia

se utilizan como condiciones de referencia para un gas. (Sección 10.4)

tensión superficial Atracción intermolecular cohesiva que ocasiona que un líquido minimice su área superficial. (Sección 11.3)

teoría Modelo o explicación comprobados que se aplica satisfactoriamente a cierto conjunto de fenómenos. (Sección 1.3)

teoría cinética-molecular Conjunto de suposiciones sobre la naturaleza de los gases. Estas suposiciones, cuando se trasladan a la forma matemática, producen la ecuación del gas ideal. (Sección 10.7)

teoría de los orbitales moleculares Teoría que explica los estados permitidos para los electrones de moléculas. (Sección 9.7)

teoría del campo cristalino Teoría que explica los colores, las propiedades magnéticas y otras más, de los complejos de metales de transición, en términos del desdoblamiento energético de los orbitales *d* del ion metálico mediante la interacción electrostática con los ligandos. (Sección 24.6)

teoría del enlace de valencia Modelo de enlaces químicos en el que un par de electrones de enlace se forma entre dos átomos, debido al traslape de orbitales en los dos átomos. (Sección 9.4)

tercera ley de la termodinámica Ley que establece que la entropía de un sólido cristalino puro a la temperatura absoluta cero, es cero: $S(0\text{ K}) = 0$. (Sección 19.3)

termodinámica Estudio de la energía y sus transformaciones. (Capítulo 5: Introducción)

termoplástico Material polimérico que puede volver a moldearse con facilidad mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.6)

termoquímica Relación entre la reacción química y el cambio de energía. (Capítulo 5: Introducción)

titulación Proceso de hacer reaccionar una disolución de concentración desconocida, con una de concentración conocida (es decir, con una disolución estándar). (Sección 4.6)

torr Unidad de presión ($1\text{ torr} = 1\text{ mm Hg}$). (Sección 10.2)

tostado Tratamiento térmico de una mena para llevar a cabo reacciones químicas que requieren la atmósfera de un horno. Por ejemplo, una mena de sulfuro podría tostarse en el aire para formar un óxido metálico y SO_2 . (Sección 23.2)

trabajo Movimiento de un objeto en contra de alguna fuerza. (Sección 5.1)

trabajo presión-volumen (PV) Trabajo realizado por la expansión de un gas contra una presión resistente. (Sección 5.3)

transición *d-d* Transición de un electrón de un compuesto formado por un metal de transición, desde un orbital *d* de menor energía hacia otro de mayor energía. (Sección 24.6)

transistor Dispositivo eléctrico que constituye la parte principal de un circuito integrado. (Sección 12.4)

transmutación nuclear Conversión de un tipo de núcleo a otro. (Sección 21.3)

traslape Grado en el que los orbitales atómicos de átomos diferentes comparten la misma región del espacio. Cuando el traslape entre dos orbitales es grande, se forma un enlace fuerte. (Sección 9.4)

trayectoria libre media Distancia promedio recorrida por una molécula de gas entre colisiones. (Sección 10.8)

tritio Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y dos neutrones. (Sección 22.2)

troposfera Región de la atmósfera terrestre que se extiende desde la superficie hasta aproximadamente 12 km de altitud. (Sección 18.1)

unidad de masa atómica (uma) Unidad basada en el valor de exactamente 12 uma para la masa del isótopo de carbono, que tiene seis protones y seis neutrones en su núcleo. (Secciones 2.3 y 3.3)

unidades del SI Unidades métricas preferidas para su aplicación en la ciencia. (Sección 1.4)

valor de combustión (valor energético) Energía liberada cuando se quema 1 g de material. (Sección 5.8)

vapor Estado gaseoso de cualquier sustancia que normalmente existe como líquido o sólido. (Sección 10.1)

velocidad de reacción Medida de la disminución de la concentración de un reactivo, o del incremento de la concentración de un producto con respecto al tiempo. (Sección 14.2)

velocidad instantánea Velocidad de reacción en un momento específico, a diferencia de la velocidad promedio en un intervalo de tiempo. (Sección 14.2)

vida media Tiempo requerido para que la concentración de una sustancia reactiva disminuya a la mitad de su valor inicial; tiempo requerido para que la mitad de una muestra correspondiente a un radioisótopo particular se desintegre. (Secciones 14.4 y 21.4)

vidrio Sólido amorfo formado por la fusión de SiO_2 , CaO y Na_2O . También es posible utilizar otros óxidos para formar vidrios con diferentes propiedades físicas y químicas. (Sección 22.10)

viscosidad Medida de la resistencia de los fluidos a fluir. (Sección 11.3)

volátil Tendencia a evaporarse con facilidad. (Sección 11.5)

vulcanización Proceso de formación de enlaces cruzados entre cadenas de polímeros del caucho. (Sección 12.6)

watt Unidad de potencia; $1\text{ W} = 1\text{ J/s}$. (Sección 20.9)

Índice

- 1,2,3-propanotriol (glicerol), 1072, 1089-90
- 1,2-dicloroetileno, 477
- 1,2-etanodiol (etilenglicol). *Vea* Etilenglicol
- 1-buteno, 1063
- 1-propanol, 66-67
- 2,2,3,3-tetraclorobutano, 1066
- 2,2,4-trimetilpentano, 1062
- 2,2-dimetilpropano, 442, 1057
- 2-butanona (metil etil cetona), 1073-74
- 2-buteno, 390, 1067
- 2-butino, 1066
- 2-metil-2-propanol, 1072
- 2-metilpropano, 1057
- 2-propanol (alcohol isopropílico), 67, 97-98, 1072
- 3-metil-1-penteno, 1066
- Ablandamiento del agua, 788
- Absorción, 558, 607
- de luz
- en la unión *p-n*, 491
- orbitales moleculares y, 380
- Acción capilar, 448
- Aceite
- combustión del, 776-77
- crudo (petróleo), 196, 1061
- para motor, 447
- Aceleradores de partículas, 902
- Aceptor/donador de pares de electrones, concepto, 704-5
- Acero, 995-96
- al alto carbono, 995
- blando, 995
- de aleación, 995
- formación, 986
- hierro para, 986
- inoxidable, 874, 996
- mediano, 995
- Acetaldehído (etanal), 570, 1071, 1073, 1075
- propiedades de, 441
- Acetaminofeno, 1102
- Acetato
- de celulosa, 1076
- de etilo, 387, 1074
- de metilo, 929
- de pentilo, 1075
- polivinilo, 1076
- de sodio, 535, 720
- de vinilo, 1076
- Acetileno, 838, 945, 964, 1055, 1064, 1071
- enlaces triples en, 364
- producción de, 430
- Acetona (propanona), 478, 536, 570-71, 1071, 1073-74
- Acetonitrilo, 443, 566, 569, 1052
- metil isonitrilo convertido en, 587
- propiedades de, 441
- Acidez insignificante, 672
- Ácido
- acetilsalicílico (aspirina), 2, 132, 387, 710, 713, 764, 1074, 1076
- adípico, 106, 501-2
- Arrhenius, 668
- ascórbico (vitamina C), 132, 538, 566, 667, 689, 1054, 1074
- constante de disociación ácida, 689
- bencensulfónico, 763
- benzoico (ácido fenilmetanoico), 183, 702, 713
- propiedades del, 682
- binario, 699-70
- bórico, 243
- butírico, 716
- carboxílico, 702-3, 1074-77, 1089
- caproico, 716
- carbónico, 134, 705, 729, 777, 784, 946, 963-64
- constante de disociación ácida, 689
- cianhídrico, 682, 965
- cítrico, 132, 135, 667, 689, 713, 1074
- constante de disociación ácida del, 689
- como aceptor de electrones, 704
- conjugado, 670
- de Lewis, 704-7
- de uso doméstico, 128
- débil, 130-31, 672, 681-90
- constante de disociación ácida (K_a), 681-88, 693-95
- efecto del ion común, 720-23
- poliprótico, 688-90, 737
- porcentaje de ionización de, 683-84
- definición, 64
- diprótico, 129, 679
- factores que afectan la fuerza de, 699
- fuerte, 130-31, 672, 679-80
- en disoluciones amortiguadoras, 727-28
- nitroso, 955
- propiedades, 682
- reacción con agua, 670
- oleico, 1089-90
- oxálico, 667, 1074
- constante de disociación ácida, 689
- perclórico, 701, 943
- pírosulfúrico, 951
- pirúvico, 1093-94
- propiónico, 713
- ribonucleico (RNA), 1090-91
- salicílico, 1076
- sorbico, 714
- sulfúrico, 688-89, 700, 776, 942, 950
- comercial, 951-52
- constante de disociación ácida, 689
- peso formular del, 87
- reacción con sacarosa, 951
- sulfuroso, 688, 689
- tartrático, 713, 1079
- constante de disociación ácida, 689
- tereftálico, 790
- tetrabórico, 970
- úrico, 280
- Ácido acético (ácido etanoico), 129, 682, 702-3, 716, 720, 1071, 1074, 1076
- descarbonilación de, 838
- en química verde, 790
- forma del, 352
- glacial, 1076
- ionización de, 122-23
- pH de, 684-85
- producción de, 1075
- propiedades del, 682
- titulación con sosa cáustica (NaOH), 733-37
- Ácido clorhídrico, 128, 133-34, 243, 577
- disoluciones en existencia (o stock), 146
- ionización de disoluciones de, 122
- reacciones del
- con cloruro de cobalto(II), 651
- con hidróxido de sodio, 132, 668
- con níquel, 533
- con zinc, 844-45
- titulación con sosa cáustica (NaOH), 730-33
- Ácido conjugado, 670
- desoxirribonucleico (ADN), 1090-92
- difracción de rayos X, 465
- duplicación de, 1093
- enlaces por puente de hidrógeno en el, 444
- diprótico, 129, 679
- estérico, 1089
- etanoico. *Vea* Ácido acético (ácido etanoico)
- fenil metanoico (ácido benzoico), 183, 682, 702, 713
- fenilacético, 712
- fenol, 681-82
- fluorhídrico, 130, 943
- fórmico (ácido metanoico), 702, 763, 1074
- constante de disociación ácida, 682-83
- descomposición, 611-12
- porcentaje de ionización, 684
- fosfórico, 958-59
- constante de disociación ácida, 689
- fosforoso, 706-7, 958
- furoico, 763
- glutámico, 1082
- hexafluorosilícico, 942
- hidrazoico, 713
- hipocloroso, 682, 692, 701, 713
- lático, 388, 717, 725
- linoleico, 1089
- málico, 667
- metanoico. *Vea* Ácido fórmico
- Ácido nítrico, 754, 955
- reacciones del
- con cobre, 11
- con hierro, 1003-4
- con oro, 143
- Ácido(s), 129
- fuerzas relativas de, 672-73
- grasos, 1076, 1089-90
- esenciales, 1090
- monosaturados, 1090
- omega-3 y omega-6, 1090
- polisaturados, 1090
- monopróticos, 129, 679
- nombres y fórmulas de, 64-65
- nucleicos, 1090-94
- oxiácidos, 700-2, 943
- oxidación de metales por, 138-40
- ácidos metálicos reaccionando con, 274
- polipróticos, 688-90
- constantes de disociación ácida, 689
- titulaciones de, 737
- propiedades de, 129
- iónicas de, 129
- reacciones de. *Vea también* Reacciones ácido-base con hidróxido de magnesio, 133 con magnesio, 138-39 relacionados con aniones, 64-65 titulación, 150-53
- Ácidos y bases
- Bronsted, 668-73
- fuerzas relativas de, 672-73
- iones H^+ en agua, 669
- pares conjugados ácido-base, 668-73
- reacciones de transferencia de protones, 669-70
- de Arrhenius, 668
- de Lewis, 704-7
- enlace metal-ligando y, 1016
- teoría del campo cristalino y, 1033-34
- Acidosis, 729
- Actínidos, configuraciones electrónicas de, 239-40
- Activación, entropía de, 841
- Actividad, 906
- Adenina, 477, 1091-92
- Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA), 280
- ADP (difosfato de adenosina), 830, 960
- Adrenalina, 568
- Adsorción, 558, 606-07
- Afinidades electrónicas, 270-71
- de halógenos, 271
- de no metales, 275
- electronegatividad y, 308
- energía de ionización vs., 270
- Agencia de Protección Ambiental (EPA), 791, 921, 944, 960, 1070
- Agente
- emulsionante, 558
- oxidante (oxidante), 845
- fuerzas de, 860-61
- reductor (reductor), 845
- fuerzas de, 861
- Agentes
- antidetonantes, 1062
- quelatantes (ligandos polidentados), 1019-22
- en sistemas vivos, 1021-24
- Agotamiento por calor, 185
- Agua, 7, 52. *Vea también* Equilibrios acuosos; disoluciones acuosas a partir de la oxidación de la glucosa, 100-1
- ablandamiento del, 788
- arsénico en, 162-63, 542, 960-61
- autoionización del, 673-75
- calor específico del, 180-81
- características ondulatorias del, 212
- cloro disuelto en, 791
- como
- analogía del flujo de electrones, 855
- disolvente, 122, 641, 719

- compuestos
 iónicos, 120-22
 moleculares del, 122
 consumo excesivo del, 147
 curva de calentamiento del, 450
 de hidratación, 533
 de lluvia, 275, 491, 776-77, 946
 de mar, 783-84
 desalinización, 784-85
 densidad, 17
 desalinización, 784-85
 diagrama de fases del, 457-58
 disolución en, 120, 121
 de cloruro de sodio, 529
 de oxígeno, 786
 de sólidos iónicos, 813
 dulce, 785-88
 ablandamiento del, 788
 oxígeno disuelto y calidad del, 786
 pH del, 777
 tratamiento de suministros municipales, 786-87
 dura, 788
 electrólisis del, 7
 elevación del punto de ebullición del, 549
 enlaces
 de valencia en, 360
 del, 348
 por puente de hidrógeno, 445-46
 estados físicos del, 5
 evaporación del, 10
 fases del, 437
 formas del, 394
 fórmula estructural del, 53
 ion hidronio, 669
 iones H^+ en, 669
 masa molar del, 91
 meniscos, 448
 modelo molecular del, 2
 movimiento de vibración y rotación en, 810
 perclorato en agua potable, 944
 pesada, 935
 polaridad del, 354
 potenciales estándar de reducción, 857
 presión de vapor del, 455, 547
 producto iónico del, 674-75, 694
 propiedades del, 7
 reacciones del, 119
 con ácido nítrico, 670
 con amoníaco, 671
 con aniones, 696
 con calcio, 279-80
 con cationes, 696-97
 con cloruro de butilo, 577
 con cloruro de hidrógeno, 668
 con dióxido de carbono, 275
 con hidruro de calcio, 937-38
 con metales alcalinos, 277
 con óxido de bario, 947
 recolección de gases sobre agua, 412-13
 regia, 143
 solubilidad de gases en, 536, 540-41
 solubilidad del, 119
 reglas para compuestos iónicos, 125
 supercrtica, 790
 temperatura y presión críticas del, 452
 tensión superficial del, 448
 tratamiento de suministros municipales, 786-87
- Aguas termales, 436-37, 718-19
 Agujero de ozono, 19, 774
 Aire
 combustión en, 86-87
 composición del, 394
 Aislantes, 482
 estructura de banda, 484
 Al_2O_3 , 484
 Alambres, cuánticos, 514
 Alanilglicilserina, 1083
 Alanina, 703, 1081-83
 Alcalosis, 729
 Alcance de las torres para telefonía celular, 498
 Alcanfor, 1074
 Alcanos, 66-67, 1054-62
 cicloalcanos, 1060-61
 de cadena lineal, 1056
 derivados de, 66-67
 estructuras de, 1056-57
 isómeros estructurales de, 1057-58
 nomenclatura de, 1058-60
 reacciones de, 1061
 Alcaravea (carvi), 1074
 Alcohol
 etílico. *Ver* Etanol
 isopropílico (2-propanol), 67, 97-98, 1072
 laúrdico, 568
 polivinílico, 352-53
 vinílico, 352-53
 Alcohol(es), 66-67, 1070-71
 como grupos funcionales, 1072-73
 oxidación de, 1074
 reacciones de condensación con, 1075
 solubilidades de, 536-37
 Alcóxidos metálicos, 494
 Aldehídos, 1073-74
 Aleaciones, 981, 983, 995-98
 aceros, 995-96
 compuestos intermetálicos, 996-97
 con memoria de forma, 997-98
 de oro, 995
 de sustitución, 995-96
 definición, 995
 disolución, 995
 heterogéneas, 995-96
 intersticiales, 995-96
 memoria de forma, 997-98
 Aleno, 389
 Alimentos, termoquímica de, 193-95
 Alka-Seltzer, 135
 Almidón, 193, 1088-89
 Alótropos, 282
 Alquenos, 1054-55, 1062-64
 reacciones de adición de, 1065-66
 Alquimia, 143
 Alquinos, 1054-55, 1064-65
 reacciones de adición de, 1065-66
 Alto horno, 985
 Aluminatos, 493
 Aluminio (Al), 6, 50, 992
 calor específico del, 181
 configuración electrónica del, 240
 electrometalurgia del, 989-90
 hidrometalurgia de, 988
 número de oxidación del, 137
 oxidación del, 874
 propiedades electrónicas del, 484
 purificación de menas, 750
 reciclado, 989-90
 símbolo de Lewis del, 299
 Amarillo
 de alizarina R, 679
 de cadmio, 1040
 de cromo, 1040
 Amatista, 459
- Ambiente, química del, 766-99
 agua potable, 785-88
 ablandamiento del, 788
 oxígeno disuelto y calidad del, 786
 tratamiento de suministros municipales, 786-87
 atmósfera, 768-70
 bromuro de metilo en, 590, 775
 composición de la, 769-70
 ozono en la atmósfera superior, 772-75
 regiones de la, 768-69
 regiones externas, 770-72
 temperatura de la, 768
 troposfera, 768-69, 775-83
 océanos, 783-85
 química verde, 788-92
 disolventes y reactivos, 789-90
 lavado en seco, 790
 principios de, 788-89
 protección contra la corrosión de carcerías, 790-91
 purificación del agua, 790-92
 Ambiente, radiación en el, 919-23
 Americio, 623, 928
 Amidas, 1077-78
 Aminas, 692, 694, 1054, 1077-78
 Aminoácidos, 1080-82
 comportamiento anfótero de, 703
 de cadena lateral, 1081-82
 esenciales, 1081
 quirales, 1085
 Amoníaco, 129, 394, 452, 754, 953
 ángulos de enlace, 348
 como base de Arrhenius y Brønsted-Lowry, 670
 en fertilizantes, 631
 enlaces del, 360
 formación de, 818-19
 geometría molecular de, 346
 oxidación de, 955
 proceso Haber (Haber-Bosch) para la síntesis de, 630-31, 890
 cambios en la energía libre, 826, 828
 efectos de la temperatura sobre, 642
 efectos del volumen y la presión sobre, 646
 hidrógeno y, 937
 nitrógeno y, 953
 propiedades de, 691
 reacciones de
 con agua, 671
 con trifluoruro de boro, 323
 síntesis de, 630-31, 641-42, 644, 654-55, 825, 828
 temperatura y presión crítica del, 452
 AMP (monofosfato de adenosina), 1103
 Amperímetro, 891
 Análisis
 cualitativo de elementos metálicos, 753-55
 de combustión, 97-98
 dimensional, 24-29, 145, 404
 conversiones que involucran volumen, 27-29
 factores de conversión, 26-27
 químico, 149-54
 AND (ácido desoxirribonucleico), 3, 1090-92
 difracción de rayos X, 465
 duplicación de, 1093
 enlaces por puente de hidrógeno en, 444
- Anemia
 deficiencia de hierro, 1024
 drepanocítica, 559
 Anfiprótico, 749
 Anfotérico, 749
 Anfoterismo, 741, 748-50
 Anfótero, 670, 948
 Angina de pecho, 198, 956
 Angstrom (Å), 43
 Ángulos de enlace, 342
 electrones de no enlace y enlaces múltiples, 348-49
 ideal, 346
 predicción, 352
 Anhídrido carbónico, 265, 624, 1048
 Anhídridos
 acéticos, 1100
 ácidos (óxidos ácidos), 946
 básicos (óxidos básicos), 947
 Anilina (fenilamina), 1077
 Anión(es), 54
 borano, 969
 carboxilato, 703
 comunes, 62
 efecto combinado con cationes, 697-99
 en agua potable, 786
 fórmulas químicas y, 123
 nitrato, 125
 nombres y fórmulas de, 60-63
 oxígeno, 283
 reacción con agua, 696
 relación con ácidos, 64-65
 tamaño de, 263-64
 Aniones borano, 969
 -ano sufijo, 66
 Ánodo, 852
 de sacrificio, 875
 Antiácidos, 135
 Anticongelante, 550
 Antiferromagnetismo, 1001
 Antimonio, 957
 Antraceno, 391, 1068, 1070
 Árbol Tejo del Pacífico, 340-42
 Argentita, 1011
 Arginina, 1082
 Argón (Ar), 238, 452, 938
 afinidad electrónica del, 270
 en aire, 394
 propiedades del, 284
 símbolo de Lewis, 299
 temperatura y presión críticas del, 452
 Aristóteles, 38
 ARN (ácido ribonucleico), 1090-91
 Arquitectura molecular, 341
 Arreglo empacado, 75
 Arrhenius, Svante, 592, 668
 Arsénico, 957
 en agua potable, 162-63, 542, 960-61
 en el agua de Bangladesh, 960-61
 Arsenuro de galio (GaAs), 485-87
 Asbesto, 967-68
 serpentina, 968
 Asparagine, 1082
 Aspartame, 112, 1083
 Aspártico, ácido, 1082
 Aspectos energéticos de la formación de enlaces iónicos, 301-2
 Aspirina (ácido acetilsalicílico), 2, 132, 387, 710, 713, 764, 1074, 1076
 Astatine, 283
 isótopos de, 940
 Atmósfera, 768-70
 bromuro de metilo en la, 590, 775
 composición de la, 769-70
 ozono en la superior, 772-75
 adelgazamiento de, 774-75

- regiones de la, 768-69
externas, 770-72
temperatura de la, 768
troposfera, 768-69, 775-83
compuestos de azufre y lluvia
ácida, 776-78
monóxido de carbono, 778-79
óxidos de nitrógeno y esmog
fotoquímico, 779-80
vapor de agua, dióxido de
carbono y clima, 780-83
- Atmósferas (atm), 396
- Atomización, 325
- Átomos(s), 2
con muchos electrones, 232-34
de cloro, espectro de masa, 48
de oxígeno, 7
de un elemento, 5
definición de Dalton, 38
donador, 1018
elementos y, 38
estimación del número de, 90
nuclear, 41-42
tamaños, 259-64
- ATP (trifosfato de adenosina), 830, 840,
959, 1103
- Aurora boreal, 769
- Autoionización del agua, 673-75
producto iónico, 674-75
- Automóviles
batería, 871
bolsas de aire, 85
estándares de emisión, 779
híbridos, 196-97
plásticos, 506
recubrimiento de carrocerías, 790-91
- Autótrofos, 815
- Avogadro, Amedeo, 89, 400, 401
- Azida de sodio, 85, 409
- Azobenceno, 389-90
- Azúcar, 1087
en sangre, 92, 193. *Vea también*
Glucosa
invertido, 1088
- Azufre (S), 50, 282, 283, 948-50, 992
configuración electrónica del, 256
elemental, 283, 381
óxidos, oxoácidos y oxianiones de,
950-52
presencia en la naturaleza y
preparación, 949
propiedades y empleos de, 949-50
rómico, 949
símbolo de Lewis, 298, 299
- Azul
de bromotimol, 132, 679, 697
de timol, 679
- Bacterias
cianobacteria, 815
hierro necesario para su
reproducción, 1024
- Balmer, Johann, 219
- Banda
de conducción, 484-85
de valencia, 484, 485
- Bandas
d, 994
de estados de energía, 483-84
de metales, 993-95
p, 994
- Bar, 396
- Bardene, John, 497
- Bario (Ba), 281
configuración electrónica, 239
propiedades, 279
- Barómetro, 395-98
- Barra
de control, 915-16
luminosas Cyalume, 591
- Barrera de energía, 593-94
- Bartlett, Neil, 285
- Base(s), 129. *Vea también* Reacciones
ácido-base
anfotéricas, 748-50
conjugadas, 670
de Arrhenius, 668
de Lewis, 704-7
de uso doméstico, 128
débiles, 130-31, 690-93
efecto del ion común, 720-23
tipos de, 692-93
definición, 129
fuertes, 130-31, 680-81
en disoluciones amortiguadoras,
727-28
fuerzas relativas de, 672-73
- Bastones, 367
- Batería
alcalina, 872
de ácido y plomo, 871
de ion litio, 872-73
de níquel-cadmio (nicad), 845, 872
de níquel-hidruro metálico, 872
- Baterías, 842-43, 870-74
alcalinas, 872
de celdas
de combustible, 873
secas de óxido de mercurio, 888
de níquel-cadmio, níquel e hidruro
metálico, y ion litio, 872-73
de plomo y ácido, 871
definición, 870
en serie, 871
oxidación-reducción en, 870-71
primaria y secundaria, 871
- Bauxita, 750, 988
- Be₂, 372
- Bebidas carbonatadas, 540
- Becquerel
(Bq), 906
Henri, 41, 908
- Bednorz, J. G., 497
- Bellamy, Hillary, 147
- Benceno, 72, 548, 1054-55, 1068-69
bromación del, 1069
constantes molales de elevación
del punto de ebullición
y de disminución del punto
de congelación, 549
en la fabricación del estireno, 789
enlaces, 1068
hidrogenación del, 1068
isómeros del, 1069
propiedades, 466
redes de enlace sigma y pi, 365-66
resonancia, 321
- Benzofenopireno, 1070
- Benzoato de colesterol, 510
- Benzocaína, 1074
- Berilio (Be)
configuración electrónica del, 236,
240
energía de ionización del, 268
propiedades, 279
símbolo de Lewis, 299
- Bernoulli, Daniel, 416
- Bertholet, Marcelin, 804
- Berzelius, Jöns Jakob, 499
- BF₃, 361
- BHT (hidroxitolueno butilado), 569
- Bicarbonato de sodio, 963, 134-35
- Bilis, 558
- Biocombustibles, 18
- Biocompatibilidad, 507
- Biología química. *Vea* Bioquímica
- Biomateriales, 505-10
características, 507
ejemplos
injertos vasculares, 509
reparación del corazón, 508
tejido artificial, 509-10
poliméricos, 507-8
- Biopolímeros, 1080
- Bioquímica, 1052, 1080
ácidos nucleicos, 1090-94
carbohidratos, 1086-89
disacáridos, 1087-88
monosacáridos, 1087
polisacáridos, 1088-89
entropía y, 1080
lípidos, 1089-90
proteínas. *Vea* Proteína(s)
radios iónicos y, 265
- Biorremediación, 798
- Bismuto, 241, 285
propiedades, 956, 957
- Bisulfatos (sulfatos de hidrógeno), 952
- Bisulfitos, 950-51
- Blancos acantilados de Dover, 296, 297
- Bocio, 942
- Bohr, Niels, 218, 224, 253
- Bolsas de aire para automóviles, 409
- Boltzmann, Ludwig, 809, 811
- Bomba
atómica, 420, 915
calorimétrica (volumen constante),
183-84
de 20-kilotones, 915
- Bombillas eléctricas, 19
- Boranos, 969
- Bórax, 970
- Born, Max, 304
- Boro (B), 268, 969-71
configuración electrónica del, 240
isótopos del, 243
símbolo de Lewis, 299
- Borohidruro de sodio, 969
- Bosch, Karl, 631
- Boyle, Robert, 399
- Bragg, William y Lawrence, 465, 478
- Brattain, Walter H., 497
- Bromo (Br), 50, 298, 940
en la atmósfera, 775
propiedades, 283
reacción con óxido nítrico, 603-4
- Bromuro
de metilo, 590, 775
de sodio, 942
- Bronce, 995
- Bransted, Johannes, 668
- btu (Unidad Térmica Inglesa), 202
- Buceo en aguas profundas, gases de la
sangre y, 540
- Buckminster Fuller, R., 468
- Buckminsterfullereno (buckybola), 468,
498
- Buechler, William J., 997
- Buretas, 16, 17
- Burfoot, Amby, 147
- Butadieno, 389
- Butano, 479, 1055, 1057
combustión del, 781
en gas natural, 196
estructura de Lewis y fórmula
estructural condensada, 1056
- Butanol, solubilidad del, 536
- C₆₀, 498
- Cable envolvente, 981
- Cádamerina, 694
- Cade, John, 280
- Cadena
de proteínas, estructura de, 507-8
lateral, aminoácidos de, 1081-82
- CaF₂, 740-42
- Cafeína, 567, 694
- Cal (óxido de calcio), 85, 777, 964
- Cal viva (óxido de calcio), 85, 777, 964
- Calcinación, 984
- Calcio (Ca), 6
como nutriente esencial, 281
configuración electrónica del, 240
oxidación del, 136
propiedades, 279
reacción con agua, 279-80
- Calcia, 296, 741, 964
- Calcocita, 830
- Calcógenos (group 6A), 50, 948-52
tendencias de grupo, 282-83
- Calculadoras, 513
- Cálculos
bilares, 1073
cifras significativas en, 23-24
que involucran muchas variables, 404
- Calentamiento global, 767, 782
- Calor, 166. *Vea también* Entalpías
cambio de energía interna y, 171-72
condensación, 450
de combustión, 188
de congelación, 450
de deposición, 450
de formación, 188
de fusión, 449
de reacción, 177
de sublimación, 450
de vaporización, 449
específico, 179-81
flujo reversible de, 805
transferencia de energía y, 168-69
- Caloría (Cal), 168
- Calorimetría, 179-84
a presión constante, 182-83
a volumen constante (bomba),
183-84
bomba (volumen constante), 183-84
capacidad calorífica y calor
específico, 179-81
presión constante, 182-83
- Calorímetro, 179
de taza de café, 182
- Cambio
de entalpía
formación de disoluciones y,
590-31
ley de Hess y, 184-88
de entropía, 806-7
cambios de fase, 807
en el entorno, 818-19
en reacciones, 817-19
expansión y, 808
predicciones cualitativas sobre,
813-15
- Cambios, 10-11. *Vea también* Reacciones
de energía
cambios que acompañan un
cambio de fase, 449-50
en reacciones nucleares, 911-13
formación de disoluciones y,
529-31
de estado, 10
de fase en líquidos, 449-53
curvas de calentamiento, 450-52
temperatura y presión críticas y,
452
físicos, 10-11
químicos, 10-11. *Vea también*
Reacciones

I-4 ÍNDICE

- Campo cristalino octaédrico, 1034-35
- Canal, transistores, 490
- Cáncer
- de pulmón, 921
 - por radiación, 920-21
 - radioterapia para, 894, 922
- Canela, 1074
- Cantaminación térmica, 541
- Cantidades
- estequiométricamente equivalentes, 99
 - vectoriales, 353
- Capa de ozono, 772-75
- disminución, adelgazamiento, 774-75
 - foto descomposición, 773
 - moléculas que contienen halógenos y, 590
 - electrónica, 227
- Capacidad
- amortiguadora, 726-27
- Capacidad calorífica, 179-81
- molar, 180
- Capas de valencia expandidas, moléculas con, 349-51
- Captura de electrones, 897
- Carácter metálico, 272
- Carbohidratos, 193-94, 1086-89
- disacáridos, 1087-88
 - monosacáridos, 1087
 - polisacáridos, 1088-89
- Carbón, hulla, 196
- combustión, 776
 - gasificación, 196
 - vegetal, 961
- Carbonatos, 963-64
- de calcio (piedra caliza), 281, 296-98, 403, 744, 985
 - calor específico de, 181
 - corrosión por lluvia ácida, 777
 - descomposición de, 85, 640
 - disolución del, 744
 - precipitación de, 737
 - reacción con dióxido de azufre, 777
 - de hidrógeno, 963
- Carbonilación, 1075
- Carbonilo de níquel, 433
- Carbono (C), 6, 11, 14, 50, 57, 905, 910, 960-65. *Vea también* Dióxido de carbono; Monóxido de carbono
- ácido carbónico y carbonatos, 963-64
 - carburos, 964-65
 - compuestos
 - inorgánicos del, 965
 - orgánicos del. *Vea* Química orgánica - configuración electrónica del, 227
 - en organismos vivos, 57
 - enlaces alrededor del, 1056-57
 - formas elementales del, 961
 - fullerenos, 468
 - isótopos del, 45
 - otros elementos del grupo 4A vs., 965
 - óxidos de, 962-63
 - pirolítico, 508
 - símbolo de Lewis, 299
- Carboxihemoglobina, 779
- Carburos, 493, 964-65
- de calcio, 964
 - de silicio, 466, 494, 965
 - de tungsteno, 965
 - covalentes, 965
 - intersticiales, 965
 - iónicos, 964
- Carburundum (carburo de silicio), 965
- Carga
- electrónica, 43
 - nuclear
 - efectiva (Z_{ef}), 257-59, 260
 - radios iónicos y, 262
- Cargas
- atómicas, 39
 - conservación, 127
 - en complejos metálicos, 1016-18
 - formales, 316-18
 - iónicas, 55-56
 - parciales, 318
- Caries dental, 747
- Carnot, Sadi, 804-5, 840
- Carvona, 1074
- Catalasa, 609, 948
- Catalisis, 575, 605-12
- de finición, 605
 - enzimas, 608-12
 - equilibrios y, 654-56
 - heterogénea, 606-8
 - homogénea, 605-6
- Catión sodio, 54
- Cationes, 54
- acidez de cationes hidratados, 705
 - análisis cualitativo a un grupo, 753-54
 - comunes, 60
 - con aniones, 697-99
 - efecto sobre el pH, 705
 - en agua potable, 786
 - fórmulas químicas y, 123
 - nombres y fórmulas, 59-60
 - reacción con agua, 696-97
 - tamaño de, 263
- Cátodo, 852
- Cavendish, Henry, 935
- Cavernas de Carlsbad (Nuevo México), 964
- Cavidades dentales, 747
- CdSe, 486
- CdTe, 486
- Celda
- Downs, 988-89
 - nolar de dióxido de titanio, 515
 - unitaria, 460-61
 - unitaria cúbica
 - centrada en el cuerpo, 460-61
 - centrada en las caras, 460-61
 - primitiva, 460-61
- Celdas
- de combustible, 873, 874
 - de hidrógeno, 873
 - de metanol, 874
 - electrolíticas, 876
 - primarias (baterías), 871
 - secundarias (baterías), 871
 - solares (dispositivos fotovoltaicos), 198, 491
- Celdas galvánicas (voltaicas), 851-54. *Vea también* Baterías
- celdas de concentración, 867-70
 - fuerza electromotriz (fem) en, 855-61
 - agentes oxidantes y reductores, 860-61
 - efectos de la concentración sobre, 865-70
 - equilibrio y, 865-67
 - potenciales de reducción estándar (media celda), 856-60
 - potencial de celda estándar de, 859
 - punto de vista molecular de procesos de electrodos, 854
 - trabajo realizado por, 879-81
 - fuerza electromotriz (fem) en, 855-61
- Células marcapaso, 868
- Celulosa, 620, 1076, 1088-89
- Cementita, 996
- Centrimetro cúbico, 16
- Centro de gas noble, 238
- Cerámicos, 493-95
- aplicaciones, 494
 - laboración, 494
 - propiedades, 493
 - superconductores, 497-98
- Cerio (Ce), 239, 625
- CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), 902
- Ceros, dígitos significativos y, 22
- Cesio (Cs), 239, 272, 277, 835
- Cetonas, 797, 1073-74
- CFC (clorofluorocarbonos), 590, 774-75, 782
- Chadwick, James, 42
- Charles, Jacques, 400, 430
- Chip de silicio, 489
- Cianato de amonio, 1052
- Cianobacteria, 815
- Cianógeno, 424
- Cianuro
- de hidrógeno, 394, 965
 - recuperación de oro y, 987
- Ciclo
- Born-Haber, 304
 - del nitrógeno, 610
- Cicloalcanos, 1060-61
- Ciclohexano, 77, 537, 565, 837, 1061
- Ciclohexanol, 77
- Ciclohexatrieno, 1068
- Ciclopentadieno, 623
- Ciclopentano, 1061
- Ciclopropano, 434, 570, 1061
- Ciclos, 212
- Ciclotrimetilentrinitramina (RDX), 338
- Ciclotrón, 902
- Cifras significativas, 21-23
- en cálculos, 23-24
- Cilindro graduado, 16-17
- Cinabrio, 950, 983
- Cinética química, 574. *Vea también* Velocidades de reacción
- Cinturón de estabilidad, 898-99
- Circón, 967
- Circonia, 494
- Circonio, 253, 999
- Circuito eléctrico, 852
- cis-2-buteno, 1063
- Cisplatino, 388, 1028
- cis-poliisopreno, 504
- Cisteína, 1082
- Citocromo, 891
- Citoplasma, 1090
- Citosina, 477, 1091-92
- Clausius, Rudolf, 414, 804
- Clima, 780-84
- Cloración, 791
- Cloraminas, 953
- Clorato de potasio, 412-13, 943, 945
- Clorhidratos de amina, 694
- Clorito de sodio, 943
- Cloro (Cl), 36, 283-284, 927, 940-41
- afinidad electrónica, 270
 - añadido al suministro de aguas municipales, 429, 787
 - en purificación del agua, 791
 - enlaces, 992
 - espectro de masa, 48
 - núclidos del, 928
 - polaridad, 355
 - primera energía de ionización, 266
 - propiedades, 283
 - reacciones
 - con magnesio, 280
 - con metano, 327
- con óxido nítrico, 663
 - con ozono, 774-75
 - con sodio, 299-305
 - con tricloruro de fósforo gaseoso, 957
 - símbolo de Lewis, 299
 - usos del, 284
- Clorofilas, 1021, 1023
- Clorofluorocarbonos (CFC), 590, 774-75, 782
- Cloroformo, 549, 571
- Clorometano, 1071
- Clorosis, 1024
- Cloruro
- de bario dihidratado, 533
 - de butilo, 577
 - de calcio, 988-89
 - de cobalto(II), 651
 - de cobalto(III), 1014
 - hidrógeno, 327, 668
 - hierro(III) hexahidratado, 533
 - de metilo, 327, 441, 775
 - de plata, 664
 - de plomo (II), 639
 - de polivinilo (PVC), 500, 504, 665, 941
 - de potasio, 298
 - de vinilo, 941
- Cloruro de sodio, 56-57, 861
- conductividad de la disolución de, 120
 - disolución en agua, 529
 - electrólisis de
 - acuoso, 876-77
 - fundido, 876 - estados del, 439
 - estructura cristalina, 461-63
 - formación, 299-300, 304
- Cloruros
- insolubles, 753
 - metálicos, 754
- Coagulación, 560
- Cobalto-60, 894, 903, 922, 926-27, 982 (II), 1018, 1037
- Cobre (Cu), 50, 298, 992, 1004-5
- configuración electrónica de, 243
 - electrorefinación de, 990-91
 - en aleaciones, 995
 - extracción a partir de la calcocita, 830
 - oxidación del, 140-41
 - propiedades electrónicas de, 484
 - reacción con ácido nítrico, 11
- Coca, 655, 985
- Cocaína, 716
- Cociente de reacción (Q), 644, 750
- Codeína, 694, 713
- Coficiente, subíndice vs., 81
- Cofactor FeMo, 611
- Coolesterol, 1072-73
- Colisiones moleculares, 592-93
- Coloides, 556-61
- eliminación de partículas coloidales, 560-61
 - hidrofílicos e hidrofóbicos, 557-60
 - tipos de, 557
- Colorantes, 132, 150-51, 668
- azo, 389-90
- Colores, 1012-13
- como función de la temperatura, 215
 - complementarios, 251, 1032
 - de compuestos de coordinación, 1031-33
 - ligandos y, 1031
 - teoría del campo cristalino y, 1036, 1040
 - transferencia de carga, 1040

- Combinación
 constructiva, 374
 destructiva, 374
- Combustibles, 167
 fósiles, 196, 380, 781
 efecto invernadero y combustión de, 781
 para cohetes, 800-1, 873, 943-44, 953, 979
 termoquímica de, 195-97
- Combustión, 1061
 calor de, 188
 entalpías de, 188
- Comisión de Energía Atómica, 51
- Complejo
 activado (estado de transición), 593
 de espín
 alto, 1037
 bajo, 1037
 enzima-sustrato, 609
- Complejos
 cuadrados planos, 1038-41
 de cromo(III), 1036
 octaédricos, configuraciones electrónicas, 1037-38
 tetraédricos, 1038-41
- Complejos metálicos, 1014-18
 cargas, números de coordinación y geometrías, 1016-18
 enlaces metal-ligando, 1016
 teoría de Werner, 1014-16
- Componentes
 de una disolución, 528
 de una mezcla, 8
 volátiles, separación, 548
- Comportamiento ondulatorio de la materia, 222-24
- Composición, 2
 de un motor a reacción, 981-82
 porcentual, 88-89
 fórmula empírica a partir de, 95
- Compresas
 calientes, 530
 de hielo, 530-31
- Compuerta, semiconductor, 490
- Compuestos, 5-8. *Vea también* Química orgánica
 binarios de hidrógeno, 937-38
 con el grupo carbonilo, 1073
 ácidos carboxílicos y ésteres, 1074-77
 aldehídos y cetonas, 1073-74
 aminas y amidas, 1077-78
 coordinación. *Vea* Compuestos de coordinación
 de azufre, en la troposfera, 776-78
 de metales con no metales, 273
 del criptón, 940
 del xenón, 939
 de los gases nobles, 939-40
 gases como, 394
 hidrogenados del nitrógeno, 953
 iónicos, 56-59. *Vea* Compuestos iónicos
 comportamiento electrolítico, 131
 disolución o precipitación de, 737
 en agua, 120-22
 energías de red, 301-2
 formación, 299-300
 fuerza electrolítica, 123
 identificación, 123
 nombres y fórmulas, 59-64
 solubilidades, 124-26, 744
 interhalógenos, 388, 943
 intermetálicos, 996-97
 moleculares, 52-54
 binarios, nombres y fórmulas de, 65
 comportamiento electrolítico, 131
 en agua, 122
 nomenclatura, 312-13
 nombres. *Vea* Nomenclatura orgánica, 59, 66-67. *Vea también* Química orgánica
 oxigenados de fósforo, 958-60
- Compuestos de coordinación, 1012-49
 colores de, 1013, 1031-33
 transferencia de carga, 1040
 complejos metálicos, 1014-18
 cargas, números de coordinación y geometrías, 1016-18
 enlace metal-ligando, 1016
 teoría de Werner y, 1014-16
 definición, 1014
 isomería en, 1026-31
 estereoisómeros, 1027-31
 estructural, 1027
 ligandos, 1014, 1019-24
 bidentados, 1019
 de campo débil y de campo fuerte, 1036
 en sistemas vivos, 1021-24
 monodentados, 1019
 polidentados (agentes quelatantes), 1019
 magnetismo en, 1033
 nomenclatura de, 1025-26
 teoría de orbitales moleculares, 1039
 teoría del campo cristalino, 1033-41
 colores y, 1036, 1040
 configuraciones electrónicas en complejos octaédricos, 1037-38
 orbitales *d* y, 1034-35
 para complejos tetraédricos y cuadrados planos, 1038-41
- Compuestos inorgánicos, 59
 compuestos iónicos, 59-64
 nomenclatura, 59-65
 ácidos, 64-65
 compuestos moleculares binarios, 65
 comunes, 61
- Concentración, 142-49, 542-46
 cambio en la energía libre y, 828
 conversión de unidades de, 544-46
 de alcohol en sangre, 159
 de electrolitos, 145
 de iones, medición utilizando la conductividad, 121
 de reactivos o productos, cambios en, 648-49
 definición, 142
 dilución, 146-49
 efectos sobre la fem de una celda, 865-70
 celdas de concentración, 867-70
 ecuación de Nernst, 865-67
 en la fracción molar, 543-44
 en partes por billón (ppb), 542
 en partes por millón (ppm), 542
 en porcentaje de masa, 542
 equilibrio, 645-47
 interconversión entre molaridad, moles y volumen, 145-46
 molaridad, 543-44
 molaridad, 144-45, 543-54
 titulación ácido-base para determinar la, 150-54
 velocidades de reacción y, 574-75, 580-85
 cambio con el tiempo, 585-91
- Concentrados, 542
- Condiciones del clima
 densidades del aire y, 407
 gases y, 392, 393
- Conductividad, 121, 482
 iónica, 494
- Conductores, 482
- Configuraciones electrónicas, 234-40, 375-76
 anómalas, 243
 condensadas, 237-38
 de complejos octaédricos, 1037-38
 de iones, 268-70, 302-3
 de los actínidos, 239-40
 de los lantánidos, 239-40
 de los metales de transición, 238-39, 1000-2
 de moléculas diatómicas homonucleares, 371
 de valencia, 242
 propiedades moleculares y, 376-78
 regla de Hund, 235-37
 tabla periódica y, 240-43
- Congelación, calor de, 450
- Conos, 367
- Constante
 de desintegración, 906
 de disociación ácida (K_a), 681
 cálculo a partir del pH, 682-83
 cálculo del pH a partir de, 684-88
 constante de disociación básica (K_b) y, 693-95
 para ácidos polipróticos, 689
 para reacciones de hidrólisis, 705
 de disociación básica (K_b), 690
 constante de disociación ácida (K_a) y, 693-95
 de equilibrio, 628, 630-35, 632
 aplicaciones de, 644-47
 cálculo, 641-43, 645-47
 dirección de la ecuación química y, 636-39
 en términos de presión, 633-34
 energía libre de Gibbs y, 826-31
 evaluación, 632-33
 magnitud de, 635-63
 termodinámico, 635
 unidades de, 635
 de Faraday, 863
 formación (K_f), 747
 de la ley de Henry, 540
 de los gases, 402
 de pantalla (S), 258
 de Planck, 215, 219, 224
 de Rydberg, 219-20
 del producto de solubilidad (K_{ps} , *producto de solubilidad*), 738
 limitaciones de la, 741
 del producto iónico, 674
 molar
 de disminución del punto de congelación, 550
 de elevación del punto de ebullición, 549
- Constantes
 de apantallamiento, 258
 de Faraday, 863
 de formación, 747
 de los gases, 402
 de Planck, 215
 de Rydberg, 219, 220
 de van der Waals, 422-23
 de velocidad, 581, 583, 592
 temperatura y, 592
 unidades de, 583
 del producto de solubilidad. *Vea* Equilibrios de solubilidad
- del producto iónico, 674
 ley de Henry, 540
 molar de disminución del punto de congelación, 550
 molar de elevación del punto de ebullición, 549
- Contador de centelleo, 909
- Contador Geiger, 909
- Contaminación
 del agua, 960-61
 esmog, 779-80
 térmica, 541
- Contaminantes
 atmosféricos, 776
 CFCs, 590, 774-75, 782
 dióxido de azufre, 776-78
 en la atmósfera urbana, 776
 hidrocarburos, 780, 1070
 aromáticos policíclicos como, 1070
 monóxido de carbono, 778
 óxidos de nitrógeno, 779-80
- Contenido calórico, 193
- Contracción lantánida, 999
- Convección, 185
- Convención
 de signos termodinámicos, 270
 de energía, 822
- Convertidor, refinación del hierro, 986
- Convertidores catalíticos, 608, 780
- Cooper, Leon, 497
- Copolímeros, 501
 de ácido láctico y ácido glicólico, 509
- Corazón
 biomateriales para reparación, 508
 concentración de iones y, 868-69
 nitroglicerina y, 956
- Corey, R. R., 1084
- Coroneno, 1070
- Corrosión, 136, 874-76
 como proceso espontáneo, 802-3
 del hierro, 136, 874-76
- Coster, D., 253
- Craqueo, 1062
- Crenación, 553
- Crick, Francis, 465
- Criolita, 940, 989-990
- Criptón (Kr), 239, 284-85
- Criseno, 1070
- Crisotilo, 968
- Cristales
 difracción de rayos X, 465
 líquidos, 510-13
 fases de, 511-12
- Cristalinidad de polímeros, 502
- Cristalinos, 997
- Cristalización, 534
- Cristalografía de rayos X, 465
- Cromato
 de plata, 739
 de sodio, 1002
- Cromatografía en papel, 12
- Cromita, 1004-5
- Cromo (Cr), 243, 272, 995, 1002 (II), 1018
 configuración electrónica, 243
 punto de fusión, 469
- Crutzen, Paul, 774
- Cuanto, 215
- Cuarzo, 459, 466, 968
- Cúbica simple (cúbica primitiva), 460
- Cuerdas de guitarra, 980-81
- Cuerpo humano
 elementos en el, 6
 regulación de temperatura en el, 185
- Cuevas de piedra caliza, 120, 964
- Curie (Ci), 906

- Curie, Marie y Pierre, 41
Curio-242, 903
Curl, Robert, 468
Curva de titulación de pH, 730, 736
Curvas de calentamiento, 450-52
- Dacrón, 508-9
Dalton, John, 38-39, 393, 410
Datos, 13
 de azufre, 950-52
De Broglie, Louis, 222
Debyes (D), 311
Defecto de masa, 912-13
Degeneraciones, 233
Demócrito, 38
Densidad
 celdas unitarias y, 462-63
 de fases líquida y sólida, 445-46
 de gases, masa molar relacionada con, 406-8
 de probabilidad, 225, 230-31, 373
 de probabilidad radial, 229
 electrónica, 221, 225
 de moléculas, 305
 en orbitales *p*, 231
 en orbitales *s*, 232
 peso vs., 17
 unidad SI, 17
Departamento de Energía, 917
Deposición, calor de, 450
Derrames de ácidos, 135
Desalinización, 784-85
Desastre
 Challenger, 178
 de Hindenburg, 178
Descafeinado, 453
Desecante, 413
Desechos
 nucleares, 917
 que demandan oxígeno, 786
Deshidratación, 147, 951
Desintegración radiactiva, 895-98
 tipos de, 896-98
 velocidades de, 903-8
Deslocalización, 365-66
Desorden. *Vea también* Entropías
 afectivo bipolar (enfermedad maníaco-depresiva), 280
 formación de disoluciones y, 531-32
Desoxihemoglobina, 1023
Desoxirribosa, 1091
Destilación, 12, 548, 784
 fraccionada, 548, 1062
Desviación estándar, 21
Detector de matriz, 465
Detergentes, 959, 1054
Detonación característica de la gasolina, 1062
Deuteración, 935
Deuterio, 935
Dextrorrotatorio, 1030
Dextrosa. *Vea* Glucosa
Diabetes, 102
Diácido, 501
Diagrama
 de energía, 171
 de entalpía, 178
 de fase, 456-58, 549
 de niveles de energía (diagrama de orbitales moleculares), 369-70
 de orbitales, 235
 moleculares. *Vea* Diagrama de niveles de energía (diagrama de orbitales moleculares)
Diálisis, 560
Diamagnetismo, 376-77
Diamante
 espacio de banda en, 486
 estructura del, 466, 484-85
 propiedades electrónicas del, 484
 sintético, 961
Diamina, 501-2
Diborano, 72, 969
Diboruro de magnesio, 498
Dibujos en perspectiva, 53
Diciclopentadieno, 623
Diclorobenceno, 385
Diclorometileno, 385
Diclorometano, 477
Dicromato de potasio, 1002, 1073
Diferencia de potencial, 855
Difluorometano, 383
Difosfato de adenosina (ADP), 830, 960
Difracción de rayos X, 465
Difractómetros de rayos X, 465
Difusión, 417-20
 molecular, 417-20
 trayectoria libre media y, 419-20
Dilución, 146-49
Diluir, 542
Dimetilfosfinoetano (dmpe), 1046
Dimetilhidracina, 979
Dinamita, 329
Dinitrobenceno, isómeros del, 1069
Dinitrometano, 1102
Diodo *p-n*, 492
Diodos de emisión de luz (LEDs), 19, 492-93, 510
Dioxano, 565
Dióxido de azufre, 283, 394, 776, 838, 946, 950
 disuelto en agua, 950
 en la atmósfera, 776-78
 reacción con carbonato de calcio, 777
Dióxido de carbono, 52, 394, 433, 452, 963
 atmosférico, 776
 calor específico, 181
 como gas invernadero, 433, 781-82
 diagrama de fases del, 457-58
 eliminación en el cuerpo, 265
 en la troposfera, 780-84
 en lavado en seco, 790
 en sangre, 729
 enlaces en, 932
 modelo molecular del, 2
 no polaridad del, 353
 reacción ácido-base, 134
 reacción con agua, 275
 supercrítico, 453
 temperatura y presión críticas, 452
Dióxido de cloro, 435, 791
Dioxido de manganeso, 945
Dióxido de nitrógeno, 11, 394, 628-29, 799, 814, 954-55
 descomposición, 588-89
 en el esmog, 779-80
 equilibrio del tetróxido de dinitrógeno y el, 632-33, 637-38, 649-50
Dióxido de silicio, 931-32, 966
Dióxido de titanio, 380
Dioxígeno, 282, 377, 944
Dipolo, 310
 de enlace, 353
Dirigibles Goodyear, 429
Disacáridos, 1087-88
Disco de válvula cardíaca, 408
Diseño
 de una planta de energía nuclear, 916-17
 de reactores de "Lecho empedrado", 916-17
Disminución del punto de congelación, 550
 masa molar a partir de, 555
Disolución
 de compuestos iónicos, 737
 en agua, 120-21
 estándar, 150
Disoluciones, 8, 120, 526-71
 ácidas, 697-98
 acuosas. *Vea* Disoluciones acuosas
 amortiguadoras, 723-29
 ácidos o bases fuertes en, 727-28
 cálculo del pH de una disolución amortiguadora, 724-26
 capacidad amortiguadora y pH, 726-27
 composición y acción de, 723-24
 la sangre como, 723, 729
 básicas, 697-98
 balanceo de ecuaciones para reacciones en, 849-50
 coloides, 556-61
 eliminación de partículas coloidales, 560-61
 hidrofílicos e hidrofóbicos, 557-60
 tipos de, 557
 concentración de, 142-49, 542-46
 conversión de unidades, 544-46
 de electrolitos, 145
 dilución, 146-49
 en fracción molar, 543-44
 en partes por billón (ppb), 542
 en partes por millón (ppm), 542
 en porcentaje de masa, 542
 interconversión de molaridad, moles y volumen, 145-46
 molaridad, 543-44
 molaridad, 144-45, 543-44
 definición, 120
 ejemplos, 528
 en existencia o stock, 146
 estándar, 150
 formación de, 528-34
 cambios de energía y, 529-31
 espontaneidad, entropía y, 531-32
 fuerzas intermoleculares y, 528-29
 reacciones y, 533-34
 hipertónicas, 553
 hipotónicas, 553
 ideales, 548
 insaturadas, 535
 isotónicas, 553
 neutras, 674, 697-98
 preparación por dilución, 148-49
 propiedades coligativas, 546-56
 de disoluciones electrolíticas, 554
 determinación de la masa molar a través de, 555-56
 disminución del punto de congelación, 550-51
 elevación del punto de ebullición, 549
 ósmosis, 551-55
 reducción de la presión de vapor, 546-48
 saturadas, 534-35, 738
 sólidas, 527-28
 supersaturadas, 535
Disolventes, 120, 528
 cetonas como, 1074
 el agua como, 719
 éteres como, 1073
 fluidos supercríticos, 789-90
Dispersiones coloidales, 556
Disulfuro de carbono, 570, 841, 965
División, cifras significativas en la, 23
Doble hélice, 1092-93
Dolomita, 964
Dominios electrónicos, 344-41
 axiales, 349
 de enlaces múltiples, 342
 ecuatoriales, 349
Dopado, 488
Dopantes, 276
Dosímetro de placa, 909
Dosis, radiación, 920
Drenado, semiconductor, 490
Drierite, 413
Ductilidad, 992
Economía del hidrógeno, 337, 937
Ecuación
 de Arrhenius, 594-95
 catálisis y, 606
 de Boltzmann, 810-13
 de Clausius-Clapeyron, 456
 de Nernst, 865-67
 de onda de Schrödinger, 224-25
 de Rydberg, 219, 221
 de van der Waals, 422-24
 Henderson-Hasselbach, 725, 727
 iónica completa, 127
Ecuaciones, 80-83
 balanceadas, 80-83
 información cuantitativa a partir de, 98-102
 balanceo, 80-83
 constantes de equilibrio y, 637-38
 dirección de, 636-37
 estados de reactivos y productos, 83
 iónicas, 127-28
 moleculares, 127
 nucleares, 895-96
 termoquímicas, 178
Ecuaciones balanceadas, 80-83
 información cuantitativa a partir de, 98-102
Ecuaciones de oxidación-reducción, 846-50
Ecuaciones iónicas
 completas, 127
 escritura de, 128
 netas, 127
 para reacciones de oxidación-reducción, 140
Ecuaciones moleculares, 127
 reacciones de óxido-reducción (redox), 140
Ecuaciones nucleares, 895-96
Ecuaciones termoquímicas, 178
Edema, 555
EDTA (ion etilendiamintetracetato), 1019-20
Efectividad biológica relativa (RBE), 920
Efecto
 del ion común, 720-23, 741-42
 solubilidad y, 741-50
 fotoeléctrico, 215-18
 invernadero, 781-82
 dióxido de carbono y, 433, 781-82
 metano y, 782
 isotópico cinético, 935
 Meissner, 496
 quelato, 1020
 Tyndall, 557
Efectos biológicos de la radiación, 919-23
 dosis y, 920
 radón, 921
 terapéutica, 894, 910, 922
Efusión, 417-20
Ley de Graham, 418-19
molecular, 417-20

- EHE (electrodo de hidrógeno estándar), 856-57
- Einstein, Albert, 216-18, 915
- Eje internuclear, 362
- Eka-aluminio, 257
- Eka-silicio, 257
- Elastómeros, 499, 508
- Electricidad
- a partir de la fisión nuclear, 916-17
 - a partir de reacciones nucleares, 894
- Electrocardiografía, 868-69
- Electrodeposición, 877-78
- Electrodo de hidrógeno estándar (EHE), 856-57
- Electrodos, 852
- de hidrógeno estándar, 856-57
 - electrólisis con electrodos activos, 877-78
 - punto de vista molecular de, 854
- Electrólisis. *Vea* Electroquímica
- Electrolitos, 120
- concentración de, 145
 - efecto del ion común y, 720
 - en celdas voltaicas, 852
 - fuertes y débiles, 122-23
 - identificación, 131-32
 - propiedades coligativas de, 554
- Electrometalurgia, 988-91
- del aluminio, 989-90
 - del sodio, 988-89
 - refinación del cobre, 990-91
- Electrón(es), 43
- apareados, 235
 - centrales, 238
 - de capa externa, 238
 - de no enlace, ángulos de enlace y, 348-49
 - de valencia, 238, 242
 - carga nuclear efectiva
 - experimentada por, 259 - enlaces y, 298
 - más de un octeto de, 323-25
 - menos de un octeto de, 322-23
 - desapareados, 235
 - descubrimiento del, 40
 - enlaces, 369
 - escudamiento, 258
 - masa del, 40-41, 43
 - número no de, 322
 - rayos catódicos y, 39-41
- Electronegatividad, 301
- de óxidos, 702
 - polaridad de enlace y, 308-10
- Electroquímica, 842-91. *Vea también*
- Reacciones de oxidación-reducción (redox)
 - baterías, 842-43, 870-74
 - ácido y plomo, 871
 - alcalinas, 872
 - celdas de combustible, 873
 - níquel-cadmio, níquel e hidruro metálico, y ion litio, 872-73
 - primaria y secundaria, 871
 - corrosión, 874-76
 - del hierro, 874-76
 - de metales (electrometalurgia), 988-91
 - definición, 844
 - electrólisis, 876-81
 - aspectos cuantitativos de la, 878-79 - con electrodos activos, 877-78
 - de disoluciones acuosas, 876-77
 - del agua, 7
 - trabajo eléctrico, 879-81
 - energía libre y reacciones redox, 862-64
- estados de oxidación, 844-46
- FEM de celda, 855-61
- agentes oxidantes y reductores, 860-61
 - efectos de la concentración sobre, 865-70
 - equilibrio y, 865-67
 - potenciales de reducción estándar (media celda), 856-60
 - voltaica (celdas galvánicas), 851-54
 - punto de vista molecular de los procesos de electrodos, 854
 - trabajo realizado por, 879-81
- Electrorefinación del cobre, 990-91
- Elementos, 5-6. *Vea también* Elementos y grupos específicos
- átomos y, 5
 - comunes, 6
 - definición, 2
 - descubrimiento de, 256-57
 - electronegatividades de, 308
 - metálicos, 50. *Vea también* Metales
 - moléculas de, 2
 - no metálicos, 50
- p*
- afinidades electrónicas, 271
 - estados de oxidación, 273
 - propiedades periódicas de. *Vea* Propiedades periódicas de los elementos
 - representativos (de los grupos principales), 240
 - s, afinidades electrónicas, 271
 - símbolos de, 6
 - tierras raras, 239
 - transuránicos, 51, 903
 - trazas, 57
- Elementos de los grupos principales (representativos), 240
- Elementos del grupo 1A. *Vea* Metales alcalinos (grupo 1A)
- Elementos del grupo 2A. *Vea* Metales alcalinotérreos (grupo 2A)
- Elementos del grupo 4A, 965-69. *Vea también* Carbono (C); Silicio (Si)
- características generales de, 965-66
- Elementos del grupo 5A, 956-60. *Vea también* Nitrógeno (N); Fósforo (P)
- características generales de, 956-57
- Elementos del grupo 6A (calcógenos), 50, 948-52. *Vea también* Oxígeno (O)
- características generales de, 949
 - presencia en la naturaleza y preparación, 949
 - propiedades y usos, 949-50
 - tendencias de grupo, 282-83
- Elementos del grupo 7A. *Vea* Halógenos
- Elevación del punto de ebullición, 549
- Emisión atómica, 219
- Empaquetamiento compacto
- cúbico, 463
 - hexagonal, 463
- Enantiómeros (isómeros ópticos), 1028-31, 1078-79, 1082
- del 2-bromopentano, 1078
- Energía cinética, 166
- temperatura y, 594
- Energía cuantizada, 215-18
- Energía de activación, 592-94
- catálisis y, 610, 654
 - determinación de, 595-97
- Energía de apareamiento de espines, 1037
- Energía de biomasa, 197
- Energía de desdoblamiento del campo cristalino, 1034, 1036
- Energía de disociación, 771
- Energía de enlace, 771
- Energía de ionización, 264-70, 308
- afinidad electrónica vs., 270
 - configuraciones electrónicas de iones y, 267-68
 - de elementos alcalinotérreos, 279
 - de metales, 272
 - electronegatividad y, 308
 - tendencias periódicas, 263-64
- Energía de red, 301-2
- cálculo de, 304
- Energía eólica, 197, 937
- Energía geotérmica, 197
- Energía hidroeléctrica, 197
- Energía interna (E), 170-71
- cambio en la, 170
 - relación con calor y trabajo, 171-72
 - como función de estado, 172-73
- Energía libre de Gibbs (G), 819-24
- cambios de energía libre estándar, 822-24
 - constante de equilibrio y, 826-31
 - espontaneidad y, 820
 - temperatura y, 824-26
- Energía libre, 819-24
- cambios de energía libre estándar, 822-24
 - constante de equilibrio y, 826-31
 - espontaneidad y, 820
 - reacciones de óxido-reducción (redox) y, 862-64
 - temperatura y, 824-26
 - energía no renovable, 197
- Energía nuclear, 197
- Energía potencial electrostática, 167
- Energía potencial, 166-67
- electrostática, 167
 - energía libre y, 820
- Energía química, 167
- Energía radiante, 212
- Energía renovable, 197
- Energía solar, 197-98, 380
- conversión de, 489-91
- Energía térmica, 167
- Energías, 165-69. *Vea también*
- Termodinámica: primera ley
 - de enlace nuclear, 912-13
 - f*, 232
 - fases, 373-75
 - números cuánticos y, 226-28
 - p*, 231-32
 - representaciones de, 228-32
 - s*, 228-30
- Enfermedad maníaco-depresiva, 280
- Enfermedad por descompresión (la "enfermedad del buzo"), 540
- Enfriamiento, 451-52
- equilibrio y, 653
 - sobreenfriamiento, 452
- Enlace
- carbono-hidrógeno, 1053
 - covalente polar, 308
 - metal-ligando, 1016, 1034
 - químico, 298. *Vea también* Enlaces
- Enlaces carbono-carbono, 965, 1053
- en alquenos, 1062
 - en polímeros, 499
 - rotación alrededor de, 1057
- Enlaces covalentes, 298, 305-7, 312-14
- del hidrógeno, 936
 - entalpías de enlace y fuerza de, 326-28
- excepciones a la regla del octeto, 322-25
- fuerzas de los, 325-30
 - fuerzas intermoleculares vs., 439
 - polar vs. no polar, 307-8
 - traslape de orbitales y, 355-57
- Enlaces dobles carbono-carbono en lípidos, 1089
- rotación en torno a, 1063
 - vulcanización del hule y, 504-5
- Enlaces dobles, 307, 932, 1052
- en el retinal, 367
 - longitud de enlace de, 329-30
 - rotación en torno a, 1063
- Enlaces iónicos, 299-305, 309, 312-14, 446
- calores de formación, 301-2
 - configuraciones electrónicas de iones y, 302-3
 - iones de metales de transición, 303-5
 - iones poliatómicos, 309
- Enlaces metálicos, 298, 991-95
- modelo de orbitales moleculares, 993-95
 - modelo del mar de electrones, 992-93
- Enlaces múltiples, 307
- ángulos de enlace y, 348-49
 - dominios electrónicos para, 349
 - entalpías de enlace, 326
 - geometría molecular y, 362-68
- Enlaces peptídicos, 1082-83
- enlaces π (m), 362-64
- deslocalizados, 365-66
 - en alquenos, 1063
 - en el ozono, 945
 - en enlaces dobles, 362-63
 - en enlaces triples, 364
 - en hidrocarburos aromáticos, 1068-69
 - en la química de la vista, 367
 - fuerza de, 362
 - tendencias periódicas y, 932
- Enlaces por puente de hidrógeno, 443-46
- en el ADN, 1092
 - en el agua, 445-46
 - entre pares de bases complementarias, 1092
 - formación de disoluciones y, 529
 - solubilidad acuosa y, 537
 - tendencias en, 446
- Enlaces sencillos, 307, 932
- entalpías de enlace, 326
 - longitud, 329-30
 - rotaciones en torno a, 1052
- Enlaces sigma (σ), 362, 364
- Enlaces triples, 307, 1052
- carbono-carbono, 1064
 - longitud de, 329-30
 - orbitales híbridos y, 364, 369
- Enlaces, 296-99. *Vea también* Orbitales moleculares
- Enstatita, 967
- Entalpía de formación estándar, 189
- Entalpías (H), 174-77
- como función de estado, 175
 - de combustión, 188
 - de enlace, 325-30
 - entalpías de reacciones y, 326-28
 - longitud de enlace y, 329-30
 - de formación, 188-93
 - de fusión, 449
 - de reacción, 177-79, 190-93, 326-28
 - de vaporización, 188
 - definición, 175
 - energía libre y, 822
 - proceso espontáneos y, 180

I-8 ÍNDICE

- Entorno, 168
 cambios de entropía, 818-19
- Entrecruzamiento de polímeros, 504-5
- Entropía, 806-17
 absoluta, 817-18
 bioquímica y, 1080
 de activación, 841
 de expansión, 808
 efecto quelato y, 1021-22
 en reacciones, 817-19
 energía libre y, 822
 formación de disoluciones y, 531-32
 interpretación molecular de, 809-17
 microestados y, 811
 molar
 estándar, 817
 probabilidad y, 812
 segunda ley de la termodinámica, 806-9
 temperatura y, 816
 transferencia de calor y temperatura relacionada con, 808-9
 vida y, 805
- Envenenamiento con plomo, 1020
- Enzimas, 265, 575, 608-12, 1085
 eficiencia de, 610
 en la fijación de nitrógeno, 610-11
 especificidad de, 609
 inhibición de, 610
- EPA (Agencia de Protección Ambiental), 791, 921, 944, 960, 1070
- EPCOT Center, 198
- Equilibrio explosivo, 329
- Equilibrio tetróxido de dinitrógeno-dióxido de nitrógeno, 632-33, 637-38
- Equilibrio/equilibrios, 123, 626-65
 concepto de, 628-30
 dinámico, 454, 534, 627
 energía libre y, 820-21
 estático, 627
 fém de celda y, 865-67
 heterogéneo, 639-41
 homogéneo, 639-41
 principio de Le Châtelier, 648-56
 cambio en la concentración de reactivos o productos, 648-49
 cambios de temperatura, 651-54
 cambios de volumen y presión, 649-51
 control de emisiones de óxido nítrico y, 656
 efectos de un catalizador, 654-56
 químico, 123
- Equilibrios ácido-base, 666-717. *Vea también* Equilibrios acuosos
 ácidos y bases Brønsted-Lowry, 668-73
 fuerzas relativas de, 672-73
 iones H^+ en agua y, 669
 pares conjugados ácido-base, 670-71
 reacciones de transferencia de protones, 669-70
 ácidos y bases de Lewis, 704-7
 concepto de aceptor/donador de pares de electrones, 704-5
 iones metálicos y, 705-7
 ácidos y bases débiles, 681-93
 ácidos polipróticos, 688-90
 constante de disociación ácida, 681-88, 693-95
 efecto del ion común sobre, 720-23
 porcentaje de ionización de, 683-84
- ácidos y bases fuertes, 679-81
 en disoluciones amortiguadas, 727-28
 autoionización del agua, 673-75
 de disoluciones salinas, 695-99
 efecto combinado catión-anión, 697-99
 reacción de aniones con agua, 696
 reacción de cationes con agua, 696-97
 definiciones de Arrhenius, 668
 en sustancias orgánicas, 703
 equilibrios de solubilidad y, 741
 escala de pH, 675-79
 medición, 678-79
 estructura química y, 699-703
 ácidos binarios, 699-700
 ácidos carboxílicos, 702-3
 factores que afectan la fuerza de un ácido, 699
 oxiácidos, 700-2
 otras escalas "p", 678
 producto iónico, 674-75
 relación entre la constante de disociación ácida y la constante de disociación básica, 693-95
 tipos de, 692-93
- Equilibrios acuosos, 718-65
 disoluciones amortiguadoras, 723-29
 ácidos o bases fuertes en, 727-78
 cálculo del pH de una amortiguadora, 724-26
 capacidad amortiguadora y pH, 726-27
 composición y acción de, 723-24
 la sangre como, 729
 efecto del ion común, 720-23
 solubilidad y, 741-50
 en análisis cualitativos para elementos metálicos, 753-55
 equilibrios de solubilidad, 737-41
 constante del producto de solubilidad (K_{ps}), 738-40
 precipitación y separación de iones, 750-53
 titulaciones ácido-base, 730-37
 de ácidos polipróticos, 737
 débiles, 733-37
 fuertes, 730-33
- Equilibrios de solubilidad, 737-41
 constante del producto de solubilidad, 738
 cociente de reacción y, 750
 limitaciones de la, 741
 solubilidad vs., 738-40
- Equipos para prueba de radón, 921
- Era nuclear, 915
- Escala, 788
- Escala Celsius, 15
- Escala de masa atómica, 46-47
- Escala Fahrenheit, 15-16
- Escala Kelvin, 15-16, 400
- Escala "p", 678
- Escandio, 238
- Escaneo de radioisótopos, 894
- Escoria, 984, 986
- Esfera de coordinación, 1015
- Esféricas, empaquetamiento compacto de, 463-64
- Eskaith, 280
- Esmog fotoquímico, 779-80
- Espacio de banda, 484, 486-87
- Espectro
 continuo, 219
 de absorción, 1033
 de emisión, 215
 de líneas, 218-19
- de masa, 48
- electromagnético, 213
- solar, 770
- visible, 1032
- Espectrómetro de masa, 48
- Espectroscopia fotoelectrónica (PES), 295
- Espectroscópicos, métodos para medir velocidades de reacción, 580
- Espín
 electrónico, 233-34
 nuclear, imágenes por resonancia magnética y, 236
- Esipnel, 478
- Espines paralelos, 237
- ESR (resonancia de espín electrónico), 252-53
- Estabilidad
 cinturón de, 898-99
 de sustancias orgánicas, 1053
 nuclear
 números mágicos y, 901
 números pares vs. impares de nucleones, 901
 relación neutrones a protones, 898-900
 serie radiactiva (serie de desintegración nuclear), 900
- Estado
 basal, 220, 227
 cambios de, 10
 de la materia, 4-5
 de reactivos y productos, 83
 de transición (complejo activado), 593
 estándar, 188
 excitado, 220, 228
 gaseoso, 398
- Estados de energía
 bandas de, 483
 de hidrógeno, 220-22
- Estándares de emisión, 779
- Estaño (Sn), 965
- blanco, 486
- gris, 486
- Estequiometría, 79-117
 cálculo de las concentraciones de equilibrio y, 646-47
 cálculos, 727-28
 de medias reacciones, 878
 definición, 79
 disoluciones, 149-54
 titulaciones, 150-54
 ecuaciones químicas, 80-83
 balanceo, 80-83
 estados de reactivos y productos, 83
 fórmulas empíricas a partir de análisis, 95-98
 análisis de combustión, 97-98
 fórmula molecular a partir de, 96-97
 información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas, 98-102
 Número de Avogadro y el mol, 89-95
 interconversión de masa y moles, 93
 interconversión de masa y número de partículas, 94-95
 masa molar, 91-92
 patrones de reactividad química, 84-87
 reacciones de combinación y descomposición, 84-86
 reacciones de combustión, 86-87
- pesos formularios, 87-89
 composición porcentual a partir de fórmulas, 88-89
 procedimiento para solucionar problemas, 149
 reacciones limitantes (reactivo limitante), 102-7
 rendimiento teórico, 105-7
 velocidades de reacción y, 578-80
- Estereo, 1054
 de sodio, 558-59
- Estereoisómeros, 1027-31
- Ésteres, 1074-77
- Estimación de respuestas, 26
- Estimaciones "aproximadas", 26
- Estireno, 789
- Estrategias para hacer un examen, 106-7
- Estratosfera, 768, 769
- Estroncio (Sr), 90, 279, 281, 904, 907-8, 926
- Estructura anular de la glucosa, 1086
- Estructura atómica. *Vea también* Estructura electrónica
 descubrimiento, 39-43
 átomo nuclear, 41-42
 radiactividad, 41
 rayos catódicos y electrones, 39-41
 model del "pudín de pasas", 42
 visión moderna, 43-46
 números atómicos, números de masa, isótopos, 44-46
- Estructura cuaternaria de las proteínas, 1100
- Estructura de doble hélice del AND, 477
- Estructura de red, cristal, 461-62
- Estructura electrónica, 210-53
 comportamiento ondulatorio de la materia y, 222-24
 cuantización de la energía y, 215-18
 de átomos con muchos electrones, 232-34
 de materiales, 482-84
 definición, 212
 espectro de líneas y, 218-19
 fotones y, 215-18
 mecánica cuántica (ondulatoria), 211
 modelo de Bohr y, 219-22
 estados de energía del átomo de hidrógeno, 220-22
 limitaciones del, 222
 naturaleza ondulatoria de la luz y, 212-15
 orbitales atómicos, 224-32
 d, 232
 f, 232
 números cuánticos y, 226-28
 p, 231-32
 s, 228-30
- Estructura primaria de proteínas, 1084
- Estructura química, comportamiento ácido-base y, 699-703
- Estructura secundaria de las proteínas, 1084
- Estructura terciaria, de proteínas, 1085
- Estructura, química, 2
 equilibrios ácido-base y, 699-703
 ácidos binarios, 699-700
 ácidos carboxílicos, 702-3
 factores que afectan la fuerza de un ácido, 699
 oxiácidos, 700-2
- Estructuras de Lewis, 305-6
 carga formal y, 316-18
 representación, 314-18

- Estructuras de resonancia, 319-21, 365-66
 en el benceno, 321
 en el ion nitrato, 320
 en el ozono, 319
- Eanal (acetaldehído), 1071, 1073
- Eanamida (acetamida), 1071, 1078
- Eano, 66, 67, 1055
 combustión del, 1061
 en el gas natural, 196
 entalpías de enlace en, 325
 entropías molares de, 817
 formación del, 607
- Eanato de metilo, 1071
- Eanol (alcohol etílico), 18, 66-67, 1062, 1072
 constantes molares de la elevación del punto de ebullición y de la disminución del punto de congelación, 549
 entalpía estándar de formación, 189
 modelo molecular, 2
 presión de vapor, 453, 455-56
 solubilidad del, 536-37
- Eapa determinante de la velocidad (limitante de la velocidad), 601
- Eteno (etileno), 52, 607, 1062, 1071
- Éter de polifenileno (PPE), 506
- Éter dietílico, 431, 1073
 presión de vapor del, 455
- Éter dimetílico, 441, 1071
- Éteres, 1073
- Etilamina, 1071, 1077
- Etilbenceno, en la fabricación de estireno, 789
- Etilenediamina (en), 1019-20, 1022
- Etilenglicol, 97, 477, 546, 550, 1072
 modelo molecular, 2
 presión de vapor, 455
- Etileno, 164, 394, 1055
 enlace doble carbono-carbono en, 367
 enlaces pi, 363
 fórmula empírica del, 53
 fórmula molecular, 52
 geometría molecular, 363
 hibridación, 363
 reacciones del
 con halógenos, 1065
 con hidrógeno, 607
- Etino (acetileno), 364, 430, 838, 945, 964, 1055, 1064, 1071
- Etiquetas de alimentos, 193
- Eutrofización, 786
- Evaporación, 185
- Exactitud, 21
- Excelus Inc., 789
- Experimento de la gota de aceite de Millikan, 40-41
- Experimento Stern-Gerlach, 234
- Explicación tentativa (hipótesis), 13
- Explosivos, 328-29, 955
- Exponentes, en la ley de velocidad, 981-82
- Extintor de fuego a base de dióxido de carbono, 407
- Extracción mediante fluidos supercríticos, 453
- Factor de frecuencia, 595
- Factor de orientación en las velocidades de reacción, 992-93
- Factor de van't Hoff (i), 554
- Factores de conversión, 25
 que involucran volumen, 27-29
 uso de dos o más, 26-27
- Faraday (F), 863
- Faraday, Michael, 515, 863
- Fármacos
 amina, 694
 cisplatino, 388
 contra el cáncer, 340, 342, 388
 litio, 280
 quiralidad y, 1079
 Taxol, 340, 342
 transplatino, 388
- Fase líquido-cristalina colestérica, 512
- Fase líquido-cristalina nemática, 511, 513
- Fases
 condensadas, 438
 en orbitales atómicos y moleculares, 373-75
 líquido-cristalina esmécticas, 511
- FDA, 280
- Fe³⁺, 704-5, 1016
- FEC (fluido extracelular), 868
- Fechado
 radiométrico, 905
 radiocarbono, 905
- FEM de celda, 855-61
 agentes oxidantes y reductores, 860-61
 cambio en la energía libre y, 863-64
 efectos de la concentración sobre, 865-70
 equilibrio y, 865-67
 potenciales de reducción estándar (media-celda), 856-60
- FEM estándar, 855-60
- FEM. *Vea* FEM de celda
- Fenilalanina, 1050-51, 1081
- Fenilamina, 1077
- Fenilketonuria, 1050-51
- Fenilmetanamida, 1078
- Fenol, 1072
 propiedades, 466
- Fenoltaleína, 151, 678-79, 733-34, 736
- Fermi, Enrico, 915
- Ferricianuro de potasio, 59
- Ferricromo, 1024
- Ferrimagnetismo, 1002
- Ferrocianuro de potasio, 59
- Ferrocromo, 996
- Ferromagnetismo, 1001
- Fertilizantes, 277, 631
 fósforo, 959
 nitrógeno, 953
- FET (transistor de efecto de campo), 516
- FFVs (vehículos de combustible flexible), 18
- Fibras, 962
 de carbono, 962
- FIC (fluido intracelular), 868
- Fijación de nitrógeno, 610-11, 631, 953
- Filtración, 987
- Fisión nuclear, 913-17
 desechos, 917
 uso de reactores, 915-17
- Fluido
 extracelular (FEC), 868
 intracelular (FIC), 868
 supercrítico, 453, 456, 457
- Ruidos supercríticos como disolventes, 789-90
- Rúor (F), 18, 283-84, 910, 939-41
 electronegatividad, 308
 no polaridad del, 355
 número de oxidación, 137
 propiedades, 283
 símbolo de Lewis, 299
- Ruoración, 747
- Ruorapatita, 747, 764, 940
- Ruorita, 459, 467, 1085
- Fluorocarbonos, 570
- Ruorspar, 940
- Ruoruro de estaño, 747
- Fluoruro de hierro(II), 880-81
- Ruoruro de sodio, 747
- Ruoruro de vanadio(III), 1011
- Ruoruro de vanadio(V), 1011
- Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), 960
- Forma
 elemental, átomo en su, 137
 monocapa, 516
 molecular. *Vea* Geometría molecular
- Formaldehído (metanol), 364, 944, 1052, 1073
- Formato de sodio, 763
- Fórmulas empíricas, 52-53, 95-98
 análisis de combustión, 97-98
 cálculo de, 95-96
 de compuestos iónicos, 58
 fórmula molecular a partir de, 96-97
- Fórmulas estructurales condensadas, 1055-56
 de cicloalcanos, 1061
 de grupos alquilo, 1059
- Fórmulas moleculares, 52-53
 a partir de la fórmula empírica, 96-97
 de complejos metálicos, 1016-18
- Fosfatos
 como agentes secuestrantes, 1020
 insolubles, 754
 trisódicos, 714
- Fosfina, 452
- Fosfolípidos, 1090
- Fósforo (P), 992
 alótropos del, 957
 blanco, 957
 compuestos oxigenados, 958-60
 dopado del silicio con, 488
 halógenos de, 957-58
 presencia en la naturaleza, obtención y propiedades, 957
 propiedades, 956-57
 rojo, 957
 símbolo de Lewis, 299
- Fosforo de cadmio, 514
- Fosgeno, 330, 348-49, 635
- Fotoconductividad, 491
- Fotocopiadoras, 950
- Fotodisociación, 770-71, 774
- Fotoionización, 772
- Fotolitografía, 490
- Fotoluminiscencia, 514
- Fotones, 216-18
- Fotoreceptores, 367
- Fotosíntesis, 1023
- Fotovoltaicas, 198
- Fracción molar, 543-44
 conversión de, 544-45
 presiones parciales y, 411-12
- Fraciones de hidrocarburos del petróleo, 1061
- Franklin, Rosalind, 465
- Frecuencia, 212, 214-15
- Frisch, Otto, 915
- Fructosa, 1086
- Frutos cítricos, 666-67
- Fuegos artificiales, 281, 572-73
- Fuerza, 45, 166
 de adhesión, 448
 de cohesión, 448
 dipolo-dipolo, 440-41, 444, 446
 electromagnética, 45
 electromotriz. *Vea* FEM de celda
- gravitacional, 45
 intermolecular. *Vea* Fuerzas intermoleculares
- ion-dipolo, 440, 446
- nuclear, 45
- débil, 45
- Fuerzas de adhesión, 448
- Fuerzas de cohesión, 448
- Fuerzas de dispersión de London, 441-43, 446
 en el ADN, 1092
 formación de disoluciones y, 528
- Fuerzas de van der Waals
 comparación de, 446-47
 de dispersión de London, 441-43
 dipolo-dipolo, 440-41
 enlaces por puente de hidrógeno, 443-46
 en el agua, 445-46
 tendencias, 443-45
 ion-dipolo, 440
- Fuerzas dipolo-dipolo, 440-41, 444, 446
- Fuerzas gravitacionales, 45, 395
- Fuerzas intermoleculares, 437, 439-47
 de atracción, 422
 efecto sobre la presión de un gas, 422
 en fases esmécticas, 511
 en formación de disoluciones, 528-29
 en gases, 438-39
 en líquidos, 438-39
 en sólidos, 438-39
 enlace covalente vs., 439
 fuerzas de van der Waals
 comparación de, 446-47
 de dispersión de London, 441-43
 dipolo-dipolo, 440-41
 enlaces por puente de hidrógeno, 443-46
 geometría molecular y, 438, 440, 442
 ion-dipolo, 440
 ley de Raoult y, 548
 presión y, 439
 tensión superficial y, 448
- Fuerzas ion-dipolo, 440, 446
 formación de disoluciones y, 528
- Fuerzas nucleares fuertes, 45
- Fuller, R. Buckminster, 468
- Fullerenos, 468, 961
- Función de probabilidad radial, 229-31, 259
- Función trabajo, 217
- Funciones de estado, 172-73, 804
 entalpía como, 175
- Funciones de onda, 225
- Fundición, 984
- Furchgott, Robert F., 956
- Fusión, 449
 calor (entalpía) de, 449
 nuclear, 913, 918
- Galactosa, 1101
- Galena, 950
- Galio, 257, 272
- Galvani, Luigi, 868
- Ganga, 983
- CaP, 486
- Gas
 de agua, 936
 ideal
 definición, 402
 entropía y, 810-11
 ley de Raoult y, 548
 natural, 196, 262, 409, 435, 798, 840.
Vea también Metano

- combustión de, 798
 conversión de, 840
 neón, 44
 Cases, 5, 392-435
 agua, 936
 cambio de entropía y expansión isotérmica de, 805-6
 características de, 394-95
 de la sangre, buceo en aguas profundas y, 540
 diatómicos, 394
 difusión y trayectoria libre media, 419-20
 ecuación del gas ideal, 402-6
 leyes de los gases y, 404-6
 relación de la densidad de un gas y su masa molar, 406-8
 volumen de un gas en reacciones y, 408-10
 en agua dulce, 786
 estado de, 398
 expansión, 802, 808
 isotérmica de, 805-6
 inertes, 285
 invernadero, 781-82
 ley de efusión de Graham, 418-19
 mezclas de, 394, 410-13
 monoatómicos, 394
 natural, 196, 262, 409, 435, 798, 840.
Vea también Metano
 nobles (raros) (grupo 8A), 50, 394, 938-40
 afinidades electrónicas, 271
 puntos de ebullición, 442
 tendencias de grupo, 284-86
 presión, 395-98
 parcial, 410-13
 propiedades, 394, 438
 reacciones ácido-base con, 134-35
 reales, 420-24
 ecuación de van der Waals, 422-24
 recolección sobre agua, 412-13
 separaciones de, 420
 sólidos y líquidos comparados con, 394
 solubilidad de, 536, 539-41
 temperatura absoluta de, 414
 teoría cinética molecular de, 414-16
 leyes de los gases y, 415-16
 trabajo presión-volumen y, 174-76
 Gasolina, 536, 548, 1061-62
 combustión de, 822
 de destilación directa, 1062
 mezclas, 18
 sintética, 196-97
 Gatorade, 147
 Gay-Lussac, Joseph Louis, 400-1
 Gel, 495
 Geometría
 de dominio electrónico, 345-46
 octaédrica, 345, 349-51, 354, 361
 Geometría molecular, 340-91
 angular, 342-43, 354
 atracción intermolecular y, 438, 442
 bipiramidal trigonal, 345, 349, 350, 354, 361
 cuadrada plana, 344, 350-51, 354
 de balancín, 350
 de complejos metálicos, 1018
 definición, 345
 en forma de T, 343, 350
 enlace covalente y, 355-57
 enlaces múltiples y, 362-68
 fuerzas de dispersión y, 442
 lineal, 342-43, 345, 347, 350, 354, 361
 modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)
 electrones no enlazantes y enlaces múltiples, 348-49
 fundamentos, 344-45
 para moléculas con capas de valencia expandidas, 349-51
 para moléculas más grandes, 352-53
 teoría del enlace de valencia y, 355, 360
 modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV), 343-53
 octaédrica, 345, 349, 350-51, 354, 361
 orbitales híbridos y, 357-62
 que involucran orbitales *d*, 360
sp, 357-58
sp² y *sp³*, 358-60
 orbitales moleculares (OM) y, 368-70
 a partir de orbitales atómicos 2*p*, 372
 absorción de luz y, 380
 en la molécula de hidrógeno, 368-70
 en moléculas diatómicas del segundo periodo, 371-81
 orden de enlace y, 370
 piramidal cuadrada, 350-51
 piramidal trigonal, 343, 346
 polaridad molecular (enlace) y, 353-55
 tetraédrica, 342, 345, 347, 354, 361
 trigonal plana, 343, 345, 347, 354, 361
 Geometrías del carbono, 1052
 Gerlach, Walter, 234
 Germanio (Ge), 257, 466, 484, 487, 965
 Gibbs, Josiah Willard, 819
 Glicerina, 547
 Glicerol (1,2,3-propanotriol), 1072, 1089-90
 Glicilalanina, 1083
 Glicina, 387, 703, 716, 1081, 1083
 Globos
 de aire caliente, 400
 de clima, 399
 más ligeros que el aire, 401
 meteorológicos, 399
 Glóbulos rojos, 729
 normales y en forma de hoz, 559
 ósmosis y, 553
 Glucógeno, 1088
 Glucoproteína, 19
 Glucosa, 72, 92, 1054, 1086
 délica, 1086
 como alimento, 193
 estructura, 1086
 fórmula molecular, 1086
 oxidación, 100-1, 830
 solubilidad, 537
 Glutamina, 1082
 Golpe de calor, 147, 185
 Goodyear, Charles, 504
 Goudsmit, Samuel, 233
 Grado médico, 507
 Grados de libertad, 814
 Grafito, 961
 en baterías, 873
 en fibras de carbono, 962
 estructura del, 466-67
 propiedades electrónicas, 484
 Graham, Thomas, 418
 Gramo (g), 15
 grasas *cis*, 1089
 grasas *trans*, 1089-90
 Grasas, metabolismo de, 193-94
 Gravedad, 166-67
 Gray (Gy), 920
 Grigg, C. L., 280
 Grupo
 8A (gases nobles), 938-40
 butilo, 1059
 carbonilo, compuestos con, 1073
 ácidos carboxílicos y ésteres, 1074-77
 aldehídos y cetonas, 1073-74
 aminas y amidas, 1077-78
 carboxilo, 702-3
 doruro, 754
 del oxígeno. *Vea* Elementos del grupo 6A (calcógenos)
 etilo, 1059
 hidroxilo, 1072
 intergubernamental de expertos sobre el cambio climático, 767
 isopropilo, 1059
 metilo, 1059
 OH, equilibrio ácido-base y, 700-2
 propilo, 1059
*ter*butilo, 1059
 Grupos
 alquilo, 1059, 1070-71
 en la reacción Friedel-Crafts, 1069
 carboxílicos, 1054
 funcionales, 66, 1053, 1070-78
 ácidos carboxílicos y ésteres, 1074-77
 alcoholes, 1072-73
 aldehídos y cetonas, 1073-74
 aminas y amidas, 1077-78
 éteres, 1073
 R, 703, 1081
 Guanina, 477, 1091-92
 Guldberg, Cato Maximilian, 631
 Guy-Lussac, Joseph Louis, 430
 Haber, Fritz, 304, 631, 641-42, 654
 Hafnio, 253, 999
 Hahn, Otto, 915
 Hall, Charles M., 989-90
 Halógenos, 50, 241, 940-44
 afinidades electrónicas, 271
 como agentes oxidantes, 860
 compuestos interhalógenos, 943
 elementos, 284
 halogenuros de hidrógeno, 942
 número de oxidación, 137
 oxiácidos y oxianiones, 943
 propiedades y preparación de, 940-41
 puntos de ebullición, 442
 reacción con etileno, 1065
 tendencias de grupo, 283-84
 usos, 941-42
 Halogenuros
 de fósforo, 957-58
 halógenos y, 284
 de hidrógeno, 942
 longitudes de enlace y momentos dipolares de, 312
 separación de carga en, 312
 Halones, 797
 Hardistonita, 967
 HDPE (polietileno de alta densidad), 503, 507
 Heisenberg, Werner, 224
 Hélice α , 1084
 Helio (He), 938
 buceo en aguas profundas y, 540
 configuración electrónica, 235
 propiedades, 284
 Helio-4, 913
 Hematita, 985
 Hemo, 1021-22
 Hemoglobina, 559, 715, 729, 1022-23
 afinidad del monóxido de carbono con, 778-79
 Hemólisis, 508, 553
 Heptano, 1062
 Héroult, Paul, 989-90
 Herumbre. *Vea* Corrosión
 Hertz (Hz), 213
 Heterótrofos, 815
Hevea brasiliensis, 504
 Hexafluorobenceno, 477
 Hexafluoruro de xenón, 389
 Hexano
 reacción con tetracloruro de carbono, 531
 solubilidad, 536
 viscosidad, 448
 Hexanol, 536
 Hexatrieno, 321
 HFC (hidrofluorocarbonos), 775, 782
 Hibridación, 357
 Hidracina, 884, 953
 Hidratación, 529, 705
 agua de, 533
 Hidratos, 533, 875
 Hidrazobenceno, 390
 Hidrocarburos saturados. *Vea* Alcanos
 Hidrocarburos, 66-67, 1054-55
 aromáticos, 1054-55, 1068-70
 policíclicos, 1070
 combustión de, 86
 como contaminantes, 780, 1070
 de cadena lineal, 1057
 de cadena ramificada, 1057
 derivados de, 66-67
 inmiscibles, 536
 insaturados
 alquenos, 1062-66
 alquinos, 1064-66
 aromáticos, 1054, 1068-70
 saturados (alcanos), 66-67, 1055-62
 cicloalcanos, 1060-61
 estructuras, 1056-57
 isómeros estructurales, 1057-58
 nomenclatura, 1058-60
 reacciones, 1061
 viscosidades, 448
 Hidrocloruro de anfetamina, 694
 Hidrofluorocarbonos (HFC), 775, 782
 Hidrogenación, 1065, 1090
 Hidrógeno (H), 6-7, 52, 281-82, 430, 936-38
 combustión, 177
 compuestos binarios del, 937-38
 configuración electrónica, 235
 ecuación de Schrödinger para, 224-25
 en combustible de cohetes, 800-1, 873
 energía de ionización, 281
 enlaces covalentes en el, 305, 356
 espectro de líneas, 219
 espín nuclear en el, 235
 estados de energía, 220-22
 función de probabilidad radial, 259
 isótopos, 432, 935
 molecular, 52, 937
 atracciones y repulsiones en el, 305
 como agente reductor, 861
 enlaces covalentes en el, 305
 orbitales moleculares en el, 368-70
 reacción con oxígeno, 873
 número de oxidación, 137
 orbitales del, 227-28, 368-70
 preparación del, 936-37
 propiedades del, 7, 936

- reacciones del, 281-82
con etileno, 607
con no metales, 281
con oxígeno, 177
tendencias de grupo, 281-82
usos del, 937
- Hidrogenofolato de potasio (KHF), 763
- Hidrólisis, 696
constantes de disociación ácida para, 705
de iones metálicos, 705-7
- Hidrometalurgia, 987-88
- Hidroxiapatita, 281, 747, 764
- Hidróxido
de aluminio, 750
de bario, 947
octahidratado, 172
de itrio, 790, 791
sólido, 101-2
de magnesio, 133
de sodio, 132, 668
- Hidróxidos
anfóteros, 748-50
de metales alcalinos, iónicos, 680-81
de metales alcalinotérreos, iónicos, 680-81
insolubles en bases, 754
iónicos, 680
metálicos, 130
solubilidad de, 748-50
- Hidroxilamina, 691, 954
- Hidroxitolueno butilado (BHT), 569
- Hidruro de calcio, 430, 937-38
- Hidruros, 277
binarios, 700
intersticiales, 938
iónicos, 937-38
metálicos, 938
moleculares, 938
- Hielo, 5, 445-46
estructura del, 813
fusión del, 180, 803, 813
seco, 963
- Hierro (Fe), 6, 1003-4
calor específico, 181
como agente reductor, 861
corrosión del, 136, 874-76
cruído, 985-86
en mioglobina y hemoglobina, 1024
galvanizado, 875
lingotes, 985-86
oxidación del, 136, 802-3
pirometalurgia, 985-86
refinación, 985-86
- Hierro(II), 1003
- Hierro(III), 1004, 1018
- Hipertensión, 398
- Hipoclorito de sodio, 692-93, 942
- Hiponatremia, 147
- Hipotálamo, 185
- Hipotermia, 185
- Hipótesis (explicación tentativa), 13
- Hipótesis de Avogadro, 401
- Histidina, 1082
- Hoja
de ginkgo, 815
de oro, 992
- Hojas de menta, 1074
- HOMO (orbital molecular ocupado más alto), 380
- Homoquinidad, 1085
- Huecos, 488
- Hule, caucho, 459
vulcanización del, 504-5, 950
- Hundimientos, 744
- Ignarro, Louis J., 956
- Imagen por resonancia magnética (MRI), 496-97
espín nuclear y, 236
- Imágenes médicas, 236, 496-97
- Imán permanente, 1001
- Indicador rojo de metilo, 679, 733-34, 736
- Indicadores ácido-base, 150-51, 678, 679
- Índigo, 1102
- Índol, 1102
- Industria química, 4
- Información
cuantitativa, a partir de ecuaciones balanceadas, 98-102
tabular, 404
- Inhibidores
de ácidos, 135
enzimáticos, 610
- Injertos vasculares, 509
- Insulina, 102
- Interacción ion-dipolo, 1034
- Interacciones soluto-disolvente, 536-39
- Intercambio de iones para
ablandamiento de agua, 788
- Intermedios, 598-99
- Intervalo de pH, 727
- Invertasa, 624
- Ión
acetiluro, 964
azida, 389
bicarbonato, 265, 729
bisulfuro, 691
bromuro, 606
cadmio, 265
carbonato, 691
carbonato de hidrógeno, 744
cianuro, 316
ciclopentadienuro, 389
cromato, 1040
cromo(III), 1002
disulfato, 966
etilendiamintetracetato (EDTA), 1019-20
fosfato, estructuras de Lewis para, 324
hidrógeno, 129
hipoclorito, 691
litio como agente oxidante, 860-61
nitrito
enlaces deslocalizados en el, 366
estructuras de resonancia en el, 320
oxalato, 1040-41
óxido, 282
permanganato, 1040
peróxido, 283, 387, 948
sulfato, 952
superóxido, 278, 283, 387
tiosulfato, 952, 987
zinc, 265
- Iones, 54-56
amonio, 123
reacción con iones nitrito en agua, 580
calcio, 57
carbonato, 691
cargas de, 55-56, 302-3
cloruro, 669
complejos, 1014
solubilidad y, 745-48
configuraciones electrónicas, 268-70
de metales alcalinos, 754
de metales de transición, 303-5
en agua, 669
en el corazón humano, 869
espectadores, 127-28
- formación de complejos, 745-48
- H⁺
concentraciones y ley de velocidad, 677
concentraciones y valores de pH, 675-77
- hidrógeno, 129
- hidronio, 137, 669, 696-97
- hidróxido, 129
- hidruro, 277, 936, 937
- metálicos
ácidos y bases de Lewis y, 745-48
disoluciones ácidas y, 697
en agua, 697
formación de iones complejos y, 745-48
hidrólisis, 705-7
números de coordinación, 1015
monoatómicos, 137
necesarios para los organismos, 57
negativos. *Vea* Aniones
nitrito, 580
orientación de moléculas polares frente a, 440
óxido, 282
peróxido, 283
poliatómicos, 55, 61, 316
positivos. *Vea* Cationes
precipitación y separación de, 750-53
propiedades, 55
serie isoelectrónica, 264
sulfuro, 752
superóxido, 278, 283
tamaños, 259-64
- Ionización
de bases débiles, 722
fotoionización, 772
porcentaje, 683-84, 686-88
- Iridio-192, 922
- Isobutano (2-metilpropano), 1057
- Isoleucina, 1081
- Isomería, 1026-31
cis-trans, 390
de alcanos, 1057-58
de enlace, 1027
esfera de coordinación, 1027
estereoisomería, 1027-31
estructural, 1027
geométrica, 1028, 1063
óptica, 1028-31
- Isomerización *cis-trans*, 390
- Isómero
meta, 385
nitrito, 1027
nitro, 1027
orto, 385
para, 385
- Isómeros
cis, 1015
de la esfera de coordinación, 1027
estructurales, 1027
de alcanos, 1057-58
del buteno, 1063
ópticos (enantiómeros), 1028-31, 1078-79, 1082
trans, 1015
- Isooctano (2,2,4-trimetilpentano), 1062
- Isopentano (2-metilbutano), 1057
- Isopreno, 504
- Isótopos, 45-46, 895
abundancia, 47
del hidrógeno, 935
estables, con números pares e impares de protones y neutrones, 901
sintéticos, 904
- IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), 50, 1058
- Jabón, 132, 668, 1054, 1076
- Jeringas, 16, 17
- Joint Institute for Nuclear Research (JINR), 18
- Joule (J), 167
- Joule, James, 167
- Kelvin, Lord (William Thomson), 400
- Kennedy, Joseph, 51
- Kilogramo (kg), 15
- Kilojoules (kJ), 167
- Kilowatt-hora (kWh), 879-80
- Kimax, 968
- Kroto, Harry, 468
- La "enfermedad del buzo" (enfermedad por descompresión), 540
- La *rue Montorgueil* (pintura), 254
- Lactato de sodio, 725
- Lactonas, 797
- Lactosa, 1087
- Lámina beta, 1084
- Lantánidos, 239-40
- Lantano (La), 239
- Latón, 566, 995
- Lauberbut, Paul, 236
- Lavado en seco, verde, 790
- Lavoisier, Antoine, 80
- Lawrence Livermore National Laboratory, 18
- ICDs (pantallas de cristal líquido), 513
- LDPE (polietileno de baja densidad), 503
- Le Châtelier, Henri-Louis, 648
- Leche de magnesio, 133
- LEDs (diodos de emisión de luz), 19, 492-93, 510
- Leucemia, 920
- Leucina, 1081
- Levitación magnética, 496
- Levrotatorio, 1030
- Lewis, G. N., 298, 305, 704
- Ley
científica, 13
de acción de masas, 631
de la combinación de volúmenes, 401
de la composición constante (ley de las proporciones definidas), 8, 38
de la conservación de la masa (ley de la conservación de la materia), 38, 79-80
de las proporciones definidas (ley de la composición constante), 8
de las proporciones múltiples, 39
de los volúmenes de combinación, 401
de velocidad diferencial, 586
de velocidad integrada, 586, 588
Ley de Boyle, 399-400, 402, 404, 415
Ley de Avogadro, 400-1, 402, 405
Ley de Charles, 400, 402, 405
Ley de Coulomb, 45
Ley de Dalton de las presiones parciales, 410-11
Ley de efusión de Graham, 418-19
Ley de Henry, 540
Ley de Hess, 184-88, 326, 638
Ley de Raoult, 547-48
Ley del Aire Limpio, 777

- Leyes**
 de los gases, 398-402
 ecuación del gas ideal y, 402-6
 de Avogadro (relación cantidad-volumen), 400-2
 de Boyle (relación presión-volumen), 399-400, 402
 de Charles (relación temperatura-volumen), 400, 402
 teoría cinética molecular y, 415-16
 de velocidad, 581-85
 concentración de H^+ y, 677
 de sustancias sólidas, 639
 diferencial, 586
 exponentes en, 581-82
 integradas, 586, 588
 para etapas elementales, 599-600
 para mecanismos multi-etapas, 600-1
 unidades de la constante de velocidad, 583
 velocidades iniciales para determinar, 584-85
- LifeStraw** (popote de vida), 787
- Ligando bidentado**, 1019
- Ligandos**, 1014, 1019-24
 bidentados, 1019
 de campo débil, 1036
 de campo fuerte, 1036
 efectos de color, 1031
 en sistemas vivos, 1021-24
 monodentados, 1019
 nomenclatura, 1025
 polidentados (agentes quelatantes), 1019-22
- Lípidos**, 1089-90
- Líquenes**, 1020
- Líquido de enfriamiento en un reactor nuclear**, 916
- Líquidos**, 5, 447-48
 cambios de fase, 449-53
 colestéricos, 512
 comparación molecular de sólidos y, 438
 esmécticos, 511
 fuerzas de atracción intermoleculares en, 438
 inmiscibles, 536
 nemáticos, 511, 513
 polares, solubilidad de, 536
 presión de vapor y, 453-56
 propiedades, 438-39
 tensión superficial de, 448
 viscosidad de, 447-48
 volátiles, 454
- Lisina**, 703, 1082
- Lisozima**, 568, 609
- Litio (Li)**
 configuración electrónica, 235-36, 238
 orbitales moleculares, 371-72
 prueba a la flama, 278
 reacción con el agua, 277
- Litosfera**, 982
- Litro (L)**, 16
- Lluvia ácida**, 275, 491, 776-77, 946
- Lóbulos de orbitales**, 231
- London, Fritz**, 441
- Longitud**
 unidad SI, 14-15
 de onda, 212, 214-15
 monocromática, 218
- Longitudes de enlace**, 307
- Electronegatividad y**, 312
- Entalpía de enlace y**, 329-30
- Medios atómicos y**, 261-62
- Lowry, Thomas**, 668
- Luces de vapor de sodio**, 219, 278
- Luciernagas**, 591
- LUMO** (orbital molecular desocupado más bajo), 380
- Luz**
 blanca, 1031-32
 desviación mediante partículas coloidales, 557
 excitación de electrones por medio de, 380
 monocromática, 218
 naturaleza ondulatoria de la, 212-15
 velocidad de la, 212, 214, 220
 visible, 212-213
 color y, 1031-32
- Macromoléculas**, 502
- Magnesio (Mg)**, 280, 298, 430, 992
 afinidad electrónica, 271
 combustión del, 84-85
 como nutriente esencial, 281
 configuración electrónica, 240
 metálico, combustión del, 84-85
 oxidación del, 874
 propiedades, 279
 reacciones del
 con ácidos, 138-39
 con tetracloruro de titanio, 884
- Magnesita**, 964
- Magnetismo**, 1001-2, 1033
 antiferromagnetismo, 1001
 diamagnetismo, 376-78
 ferromagnetismo, 1002
 ferromagnetismo, 1001
 paramagnetismo, 376-77, 1001, 1033
- Magnetita**, 983, 985
- Magnitud de las constantes de equilibrio**, 635-36
- Malaquita**, 8, 983
- Malleabilidad**, 992
- Mammoth Cave (Kentucky)**, 964
- Mammoth Hot Springs (Parque Nacional de Yellowstone)**, 718
- Manómetro**, 397-98
- Marsfield, Peter**, 236
- Marconi, Guglielmo**, 772
- Marley, Ziggy**, 980
- Mármol, corrosión del**, 777
- Marsden, Ernest**, 42
- Masa**
 atómica, 43. *Vea también* Estequiometría
 conservación de la, 79-80
 crítica, 914
 de un electrón, 43
 de un neutrón, 43
 de un protón, 43
 en una reacción nuclear, cambio de, 911-12
 interconversión de moles y, 93
 interconversión de número de partículas y, 94-95
 molar, 91-92
 cálculo, 92
 definición, 91
 densidad de un gas y, 406-8
 determinación a través de las propiedades coligativas, 555-56
 velocidad de efusión y, 417-19
 reacción de neutralización y, 150
 supercrítica, 914-15
 unidad SI de la, 15
- Masas atómicas**, 47. *Vea también* Estequiometría
- Materia**
 biodegradable, 786
- clasificaciones de la**, 4-9
 compuestos, 5-8
 elementos, 2, 5-6
 mezclas, 6, 8
 sustancias puras, 5-6
 comportamiento ondulatorio de la, 222-24
 conservación de la, 38, 79-80
 definición, 2
 de vidrio volumétrico, 17
 estados de la, 4-5, 438-39
 promedio, 47
 propiedades, 9-12
 cambios físicos y químicos, 10-11
 extensivas, 10
 físicas, 9, 37
 intensivas, 10
 químicas, 9, 37
 separación de mezclas, 11-12
- Materiales**
 blandos, 482
 compuestos de carbono, 962
 duros, 482
 electrónicos
 chip de silicio, 489
 conversión de energía solar, 491
 plásticos, 506
 Materiales modernos, 480-525
 cerámicos, 493-95
 aplicaciones, 494
 fabricación, 494-95
 superconductores, 497-98
 clases de, 482
 cristales líquidos, 510-13
 tipos de fases líquido cristalinas, 511-12
 estructura electrónica, 482-84
 para electrónicos
 chip de silicio, 489
 conversión de energía solar, 489-91
 para medicina (biomateriales), 505-10
 características de, 507
 ejemplos, 508-10
 poliméricos, 507-8
 para nanotecnología, 513-17
 metales en la nanoescala, 515
 nanotubos de carbono, 515-17
 semiconductores en la nanoescala, 513-14
 para óptica
 cristales líquidos, 510-13
 diodos semiconductores de emisión de luz, 492-93
 polímeros y plásticos, 499-505
 estructura y propiedades físicas de los polímeros, 502-5
 fabricación de polímeros, 499-502
 polímeros de ingeniería, 506
 reciclado, 501
 semiconductores, 482, 484-93
 chip de silicio, 489
 conversión de energía solar, 489-91
 diodos semiconductores de emisión de luz, 492-93
 dopado de semiconductores, 488
 superconductores, 495-87
 cerámicos, 497-98
- Matraces volumétricos**, 16, 17
- McMillan, Edwin**, 51
- Mecánica**
 cuántica, 211, 224-28
 ondulatoria, 224
- Mecanismo de reacciones de adición**, 1066-68
- Mecanismos de reacción**, 597-604
 con una etapa inicial lenta, 601-2
 con una etapa inicial rápida, 602-4
 definición, 597
 etapas elementales, 597-98
 leyes de velocidad para, 599-600
 multi-etapas, 598-99
 etapa determinante de la velocidad para, 600-1
- Mecanismos multi-etapas**, 598-99
 etapa determinante de la velocidad, 600-1
- Media-reacción**, 846, 878
 del permanganato, 848-49
- Medicamentos con litio**, 280
- Medicina**
 agentes quelatantes en la, 1020
 materiales modernos para, 505-10
 características, 507
 ejemplos, 508-10
 medicamentos quirales en, 1079
 poliméricos, 507-8
 radiotrazadores utilizados en, 910
- Medición**, 13-29
 análisis dimensional, 24-29
 conversiones que involucran volumen, 27-29
 factores de conversión en el, 26-27
 incertidumbre en, 20-24
 cifras significativas, 21-24
 precisión y exactitud, 20-21
 principio de incertidumbre y, 225
 unidades SI, 13-17
 de velocidad, 16
 densidad, 17
 derivadas, 16
 longitud y masa, 14-15
 temperatura, 15-16
 unidades base, 14
 volumen, 16
- Medidores de neumáticos**, 397
- Meitner, Lise**, 915
- Membrana celular**, lípidos en, 1090
- Membranas semipermeables**, 551-53, 560, 868
- Menas**, 982
 producción minera mundial de, 985
- Mendeleeve, Dmitri**, 256-57
- Meniscos**, 448
- Mercurio (Hg)**, 432
 meniscos, 448
 tensión superficial, 448
 tostación, 984
- Mesitileno**, 96-97
- Mesofera**, 768
- Metabolismo**
 celular, energía libre y, 830
 de la glucosa, 102, 193
 de proteínas, 193
 ion peróxido producto del, 948
 óxido nítrico y, 379
- Metales**, 50, 980-1011
 activos, 140
 tendencias de grupo, 276-81
 alcalinos (grupo 1A), 50, 140, 240, 276-79
 como agentes reductores, 861
 en hidruros iónicos, 937
 hidróxidos iónicos de, 680-81
 número de oxidación, 137
 tendencias de grupo, 276-79
 alcalinotérreos (grupo 2A), 50, 140, 240, 279-81
 como agente reductor, 861
 en hidruros iónicos, 937
 hidróxidos iónicos de, 680-81

- número de oxidación, 137
- tendencias de grupo, 279-81
- aleaciones, 981, 995-98
- aceros, 995-96
- compuestos intermetálicos, 996-97
- con memoria de forma, 997-98
- de sustitución, 995-96
- definición, 995
- disoluciones, 995
- heterogéneos, 995-96
- intersticiales, 995-96
- análisis cualitativo, 753-55
- bandas de energía, 484
- bloque *f*, 240
- compuestos iónicos y, 56-57
- corrosión de, 874-76
- hierro, 874-76
- de transición, 59, 998-1002
- cobre. *Vea Cobre (Cu)*
- compuestos de. *Vea Compuestos de coordinación*
- configuraciones electrónicas de, 238-39, 1000-1
- cromo, 1002
- estados de oxidación, 1000-1
- hierro. *Vea Hierro (Fe)*
- magnetismo, 1001-2
- paramagnetismo, 1001
- propiedades físicas, 998-99
- radios, 999
- deficiencias de, 1021
- del bloque *f*, 240
- en la nanoescala, 515
- en sistemas vivos, 1021-24
- iones de, 54
- nobles, 140
- oxidación, 874
- por ácidos y sales, 138-40
- potenciales de reducción estándar y serie de actividad, 863
- presencia en la naturaleza y distribución, 982-83
- propiedades físicas, 992
- propiedades periódicas, 271-74
- reacciones
 - con hidrógeno, 281-82
 - con no metales, 84
 - con oxígeno, 282
- serie de actividad de, 140-42
- tendencias de grupo, 272-74
- Metaloenzimas, 611
- Metaloides, 50
- propiedades periódicas, 271, 276
- Metalurgia, 983
- definición, 983
- electrometalurgia, 988-91
- de sodio, 988-89
- del aluminio, 989-90
- refinación del cobre, 990-91
- hidrometalurgia, 987-88
- pirometalurgia, 984-87
- de hierro, 985-86
- formación de acero, 986
- Metanal (formaldehído), 364, 944, 1052, 1073
- Metano, 52, 66-67, 327, 394, 409, 1052, 1055. *Vea también Gas natural*
- combustión del, 1053
- como gas invernadero, 782
- ecuación química balanceada para el, 82
- en la atmósfera, 776
- enlaces en el, 348, 1056
- entalpías de enlace, 325
- entropías molares de, 817
- fórmula estructural del, 53
- producción de hidrógeno y, 936
- reacciones de
 - con cloro 327
 - con oxígeno, 81
- representaciones del, 53
- Metanol (alcohol metílico), 66-67, 661-62, 838, 1071-72
- combustión del, 1073
- disolución, 121
- disoluciones de, 122
- hidrógeno en la producción de, 937
- reacción con agua, 121
- solubilidad del, 536
- Meteorito Murchison, 1085
- Metil
 - isonitrilo, 597
 - isomerización del, 594
 - acomodo de primer orden del, 589
 - transformación en acetónitrilo, 587
- mercaptano, 262
- terbutil éter (MTEB), 1062
- Metilamina, 691-692, 715, 1049
- Metilbenceno (tolueno), 466, 548, 789, 1062, 1068
- Metiletilcetona (2-butanona), 1073-74
- Metilhidracina, 953, 979
- Metilpropeno, 1063
- Metionina, 1081
- Método
 - científico, 13
 - de la media-reacción, 846-49
- Metro (m), 14
- Meyer, Lothar, 256
- Mezclas, 6, 8
- componentes, 8
- de gases, 394
- equilibrio, 628
- heterogéneas, 8
- homogéneas, 8. *Vea también Disoluciones*
- racémicas, 1031, 1079
- separación de, 11-12
- Mg(OH)₂, 739, 742-44
- Michelson, A. A., 214
- Microchip de silicio de memoria
 - programable y borrrable de sólo lectura (EPROM), 3
- Microestados, 810-13
- Microscopía de escaneo por efecto de túnel (STM), 36
- Microscopio electrónico, 223
- Mililitro, 16
- Milímetro de mercurio (mm Hg), 396
- Millikan, Robert, 40
- Milivoltímetro, 678
- Minerales, 982-83
- de silicato, 982
- como fuente de metales, 982-83
- Mioglobina, 1022, 1085
- Miscible, 536
- Misión del satélite Cassini Huygens, 281
- Modelo
 - de Bohr, 219-22
 - estados de energía del átomo de hidrógeno, 220-22
 - limitaciones del, 222
 - de capas del núcleo, 901
 - de colisiones, 592
 - de esferas y barras, 53, 342
 - de llave y cerradura, 609
 - de orbitales moleculares para metales, 993-95
 - de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV), 343-53
 - electrones de no enlace y enlaces múltiples, 348-49
 - fundamentos, 344-45
 - para moléculas con capas de valencia expandidas, 349-51
 - para moléculas grandes, 352-53
 - teoría del enlace de valencia y, 355, 357, 360
 - del átomo del pudín de pasas, 42
 - del mar de electrones para enlaces metálicos, 992-93
- Modelos compactos, 53-54, 342
- Moderador, 916
- Mol, 89-95
- definición, 90
- interconversión de masas y números de partículas, 94-95
- interconversión de masas y, 93
- interconversión de molaridad, volumen y, 145-46
- masa molar, 91-92
- Molalidad, 543-44
- conversión de, 544-45
- Molaridad (M), 144-45, 543-44
- conversión de, 545-46
- interconversión de moles, volumen y, 145-46
- Molécula porfina, 1021
- Molecularidad, 598
- Moléculas, 2, 51-54
- AB_n, 342-43
- aromáticas, 321
- C₆₀, 468
- de compuestos, 5
- de elementos, 5
- definición, 52
- densidad electrónica, 305
- diatómicas, 52
- configuraciones electrónicas de, 376-78
- del segundo periodo, 371-81
- diagrama de niveles de energía, 371, 375
- entalpías de enlace en, 325
- heteronucleares, 379-81
- homonucleares, 371
- momentos dipolares de, 311
- orbitales moleculares, 371-81
- fórmulas químicas y, 52
- grados de libertad, 814
- no polares, 353
- ópticamente activas, 1030
- orgánicas, 1052-53
- estructuras, 1052-53
- polares, 310, 354-55, 442
- propiedades de estados y, 5
- que contienen halógenos y la destrucción de la capa de ozono, 590
- representación, 53-54
- Molina, Mario, 774
- Momento, 222
- Momentos dipolares, 310-12, 353-55
- Monet, Claude, 254
- Monofosfato
 - de sodio, 747
 - de adenosina (AMP), 1103
- Monómeros, 499
- Monosacáridos, 1087
- Monóxido de carbono, 52, 390, 394, 776, 778-79, 962-63
- afinidad por la hemoglobina, 778-79
- como contaminante, 778
- en la atmósfera, 776
- reducción de óxidos metálicos utilizando, 984
- toxicidad del, 779
- Monóxido de cloro (ClO), 774
- Monte San Antonio, 214
- Monte Santa Elena, 429
- Monte Wilson, 214
- Monte Yucca, 917
- Mortero, 964
- Moseley, Henry, 257
- MOSFET (transistor de efecto de campo de semiconductor óxido metálico), 490
- Movimiento
 - de rotación, 810
 - de traslación, 810
 - molecular, 809-10
 - vibratorio, 810
- MRI (imágenes por resonancia magnética), 236, 496-97
- MTEB (metil *ter*-butil éter), 1062
- Müller, K. A., 497
- Multipliación, cifras significativas, 23
- Mundo
 - macroscópico, 2
 - submicroscópico, 3
- Murad, Ferid, 956
- Música rock, 980-81
- N₂O₄, 633
- Naftaleno, 391, 1068, 1070
- Nanomateriales, 513-17
- metales, 515
- nanotubos de carbono, 515-17
- semiconductores, 513-14
- Nanotubos de carbono, 515-17, 961
- de carbono multicapa, 516
- Naranja de metilo, 678-79
- Nata de jabón, 788
- Naturaleza ondulatoria de la luz, 212-15
- Nebulosa Crab, xlii
- Negro de carbón, 961
- Neón (Ne)
 - configuración electrónica, 237-38
 - luz emitida por, 210-11, 219, 429
 - propiedades, 284
 - símbolo de Lewis, 299
- Neopentano (2,2-dimetilpropano), 442, 1057
- Neopreno, 523
- Neptunio, 903
- Nernst, Walther, 865
- Neurotransmisor, óxido nítrico como, 955
- Neutrones, 42-43, 894, 897, 903
- masa, 43
- Newton (N), 396
- Newton, Isaac, 38, 214
- Niacina, 683, 686
- Níquel(II), 1018
- Níquel (Ni), 460
- electrodeposición con, 877
- estructura de banda electrónica, 993
- oxidación, 142
- reacciones
 - con ácido clorhídrico, 533
 - con oxígeno, 273
 - y titanio (NiTi), 997
- Nitrato
 - de amonio, 530-31
 - de plomo, 124
 - de potasio, 124
- Nitrocelulosa, 955
- Nitrogenasa, 610-11
- Nitrógeno (N), 452, 952-56
- buceo en aguas profundas y, 540
- compuestos hidrogenados del, 953
- en la atmósfera, 394, 769
- en la troposfera, 775

- energía de disociación del, 771
 estados de oxidación, 952
 fijación, 953
 gaseoso, en bolsas de aire, 409
 llenado del orbital $2p$, 268
 molecular, 377
 calor específico, 181
 enlaces del, 307
 estructura de Lewis, 307
 fotodisociación, 771
 ionización del, 772
 propiedades, 769
 temperatura y presión críticas, 452
 óxidos y oxiaácidos del, 954-56
 preparación y usos, 952-53
 propiedades, 952, 956-57
 reducción, 611
- Nitrógeno-13, 910
 Nitrógeno-14, 901
 Nitroglicerina, 198-99, 328-29, 955-56
 Nitruro
 de boro, 466
 de silicio, 494
 Nitruros, 493
 Nivel de Fermi, 994
 NMR (resonancia magnética nuclear), 236
- No electrolito, 120
 No metales, 50, 930-79
 boro, 969-71
 configuración electrónica del, 240
 símbolo de Lewis, 299
 grupo 4A, 965-69. *Vea también*
 Carbono (C); Silicio (Si)
 características generales, 965-66
 grupo 5A, 956-60. *Vea también*
 Nitrógeno (N); Fósforo (P)
 características generales, 956-57
 grupo 6A, 948-52. *Vea también*
 Oxígeno (O)
 características generales, 949
 ácidos, oxiaácidos y oxianiones de
 azufre, 950-52
 presencia en la naturaleza y
 preparación, 949
 propiedades y usos, 949-50
 sulfuros, 950
 tendencias de grupo, 282-83
 grupo 7A. *Vea* Halógenos
 grupo 8A (gases nobles), 938-40
 compuestos, 939-40
 tendencias de grupo, 284-86
 grupo del oxígeno (6A)
 tendencias de grupo, 282-83
 halógenos (7A)
 tendencias de grupo, 283-84
 hidrógeno. *Vea* Hidrógeno (H)
 iones de, 54
 número de oxidación, 137
 propiedades periódicas, 271-72, 274-76, 932-33
 reacciones de, 933-34
 con hidrógeno, 281
 con metales, 84
 hidrógeno con, 281-82
- Nobel, Alfred, 198, 328-29, 956
n-Octilglucósido, 564
 Nodos, 229
- Nomenclatura, 59
 de alcanos, 1058-60
 de alquenos, 1063
 de alquinos, 1064
 de aminoácidos, 1083
 de compuestos de coordinación,
 1025-26
 de compuestos inorgánicos, 59-65
 ácidos, 64-65
 compuestos iónicos, 59-64
 compuestos moleculares binarios,
 65
 de compuestos moleculares,
 312-13
 química, 59
- Nomex, 523
 Noryl GTX, 506
n-Pentano, 442
 Núcleo (atómico), 42
 modelo de capas del, 901
 Nucleones, 894
 Nucleótidos, 1090-91
 Núclido, 895
- Número
 atómico, 44-46, 257, 895
 primera energía de ionización *vs.*,
 267
 cuántico
 de momento angular, 226
 magnético, 226
 magnético de espín (m_s), 233
 principal (n), 220, 226
 de Avogadro, 89-95
 de coordinación, 464, 1015
 cargas, geometrías y, 1016-18
 de recambio, 610
- Números
 cuánticos
 espín magnético (m_s), 233
 magnético (m_l), 226
 momento angular, 226
 orbitales y, 226-28
 principal (n), 220, 226
 de masa, 45, 895
 de oxidación (estados de oxidación),
 137-38, 273, 844-46
 acidez y, 701
 carga formal y, 318
 de metales de transición, 1000-1
 exactos, 20
 vs. inexactos, 20
 inexactos, 20
 mágicos, 901
 redondeados, 23
- Nylons, 500, 501-2, 841, 965
- Océano mundial, 783-85
 Océanos, 526-27, 783-85
 Octanaje, 1062
 Octano, 66-67, 206, 447
 formación de disoluciones y, 531
 Octeto, 237
 Olores, 694, 715
 ésteres y, 1075
- Ondas, 222-23
 de materia, 222-23
 de radio, 772
- Ornes, H. Kamerlingh, 495
- Opsina, 367
- Orbital molecular
 de antienlace, 369
 de enlace, 369
 desocupado más bajo (LUMO), 380
 ocupado más alto (HOMO), 380
- Orbitales
 $2p$, orbitales moleculares a partir de,
 372
 híbridos, geometría molecular y,
 357-62
 de valencia, 255
 f, 232
- Orbitales atómicos, 224-28
 teoría del campo cristalino y, 1034-35
- Orbitales d , 232, 360-61
 en complejos cuadrados planos,
 1038-41
- en complejos tetraédricos, 1038-41
 en metales de transición, 1000
 íases, 374
 teoría del campo cristalino y,
 1034-35
- Orbitales híbridos
 enlaces triples y, 364
 geometría molecular y, 357-62
 que involucran orbitales d , 360
 sp, 357-58
 *sp*², 358-61
 *sp*³, 358-60
- Orbitales moleculares (OM), 368-70
 de antienlace, 369
 de enlace, 369
 desocupado más bajo (LUMO), 380
 energía y, 380
 íases de, 373-75
 geometría molecular y
 a partir de orbitales atómicos $2p$,
 372
 absorción de luz y, 380
 la molécula de hidrógeno, 368-70
 moléculas diatómicas del
 segundo periodo, 371-81
 orden de enlace y, 370
 materiales modernos y, 482-83
 ocupado más alto (HOMO), 380
 pi (π), 372
 en hidrocarburos aromáticos, 1068
- órbitales p , 231-32
 diagramas de niveles de
 energía / configuraciones
 electrónicas, 375-76
 íases de, 373-74
 tendencias periódicas y, 932-33
- Orbitales s , 228-30
 diagramas de niveles de energía /
 configuraciones electrónicas,
 375-76
 íases en, 373
- Orden
 de enlace, 370
 de la reacción general, 582
- Órdenes de reacción, 581-82
 general, 582
- Organización Mundial de la Salud, 791
- Orlon, 965
- Oro(III), 1018
- Oro, 50, 143, 298, 796, 992
 de los tontos (pirita), 459, 950
 descubrimiento del, 256
 en la nanoescala, 515
 hidrometalurgia, 987
 propiedades, 143, 992
 propiedades electrónicas, 484
 reacciones, 143
- Orto-fenantrolina, 1041
- Ósmosis, 551-55
 en sistemas vivos, 554-55
 inversa, 784-85
- Oxiacetileno, 1064
- Oxiaácidos, 700-2, 943
 azufre, 950-52
 de halógenos, 943
 de nitrógeno, 954-55
- Oxianiones, 61-62, 283, 943
- Oxidación, 136
 de alcoholes, 1074
 de la glucosa, 830
 de metales, 138-40
 del hierro, 136, 802-3
- Óxido
 bórico, 969
 de aluminio, 989
 de bario, 947
- de calcio (cal o cal viva), 85, 777, 964
 de deuterio, 935
 de estroncio, 838
 de etileno, 570
 de fósforo(III), 958
 de fósforo(V), 958
 de hierro(III), 875, 947, 988, 1003
 de itrio-bario-cobre, 497
 de magnesio, 298
 de manganeso(II), 313
 de manganeso(VII), 313
 de níquel(II), 298
 hidratado, 1004
 nitroso (gas hilarante), 394, 954
 descomposición del, 602
- Óxido nítrico, 663, 954-55
 diagrama de niveles de energía
 para, 379
 emisiones de, 656
 en la atmósfera, 776, 779
 reacciones del
 con bromo, 603-4
 con cloro, 663
 con oxígeno gaseoso, 814
- Óxidos, 493, 946-48
 ácidos, 946
 anfóteros, 748-50
 básicos, 947
 de azufre, 949-52
 de boro, 969
 de carbono, 962-63
 de cromo, 948
 de nitrógeno, 776, 779-80, 954-55
 metálicos, 273-74
- Oxígeno (O), 6, 452, 939, 944-48
 alótropos del, 282. *Vea también*
 Ozono
 como agente oxidante, 860, 945
 configuración electrónica, 255-56
 en atmósfera, 394, 769
 en combustible para cohetes, 800-1,
 873
 en la sangre, 729
 en la troposfera, 775
 en química verde, 790
 energía de disociación, 771
 llenado del orbital $2p$, 268
 molecular, 2, 7, 52, 164, 774-75
 enlaces, 377
 estructura de Lewis, 377
 fotodisociación del, 771
 ionización de, 772
 paramagnetismo del, 377-78
 propiedades, 769
 reacciones de combustión con, 934
 temperatura y presión críticas, 452
 número de oxidación, 137
 óxidos, 946-48
 ozono, 945-46
 paramagnetismo del, 378
 peróxidos, 948
 preparación, 944-45
 propiedades, 7, 944
 reacción con metano, 81
 reacciones
 con hidrógeno, 177
 con metales, 282
 con metales alcalinos, 278
 con metano, 81
 con níquel, 273
 con óxido nítrico, 814
 con tetrafluoruro de azufre, 390
 disolución en agua, 786
 símbolo de Lewis, 299
 solubilidad, 541
 superóxidos, 948
 usos, 945

- Oxihemoglobina, 778-79, 1022-23, 1047
 Oximioglobina, 1023
 Ozonización, 791
 Ozono, 19, 52, 282, 389, 590, 944-46, 1073
 diagrama de distribución electrónica, 319
 en el esmog, 780
 en la atmósfera superior, 772-75
 disminución, adelgazamiento, 774-75
 en la atmósfera, 776, 946
 estructura, 945
 estructura molecular, 319
 estructuras de resonancia, 319
 reacción con cloro, 774-75
- Paladio(II), 1015-16
 Paneles solares, 491
 Pantalla, 258
 Pantallas
 de computadoras, 513
 de cristal líquido (LCDs), 513
 de cristal líquido nemáticas que dan vueltas, 513
- Par
 de enlace, 344, 348
 de no enlace, 344, 348
 para-Azoxianisól, 525
 Parafina, 445
 Paralelepípedos, 460
 Paramagnetismo, 376-78, 1001, 1033
 para-Xileno, 790
 Pares
 conjugados ácido-base, 670-71, 693-95
 de bases complementarias, 1092
 de iones, 554
 solitarios, 344, 690
- Partes
 por billón (ppb), 542
 por millón (ppm), 542, 769
- Partículas
 cargas, aceleración, 902
 subatómicas, 39
- Pascal, Blaise, 396
 Pascal (Pa), 396
 Pauau de la música catalana, 1012
 Pauli, Wolfgang, 233
 Pauling, Linus, 308, 1084
 PCl_5 , 323
 Película fotográfica, 908-9
 placas fotográficas, 908-9
- Pentaborano, 969
 Pentaceno, 1070
 Pentacloruro de fósforo, 661
 Pentafluoruro de yodo, 435
 Pentano, 1057
 Pentanol, 536
 Penteno, isómeros del, 1064
 Pentóxido de dinitrógeno, 624, 954
 Pepto-Bismol, 285
 Perclorato, 943-44
 de amonio, 943-44, 975, 978
 de sodio, 929
- Percloroetileno, 453
 Periodos, 50
 Perlita, 996
 Peroxidasa, 948
 Peróxido de hidrógeno, 52, 283, 790, 948, 1073
 descomposición del, 609
 fórmula estructural del, 53
 reacción con iones bromuro, 606
- Peróxidos, 278, 948
 Perspectiva
 atómica, 2-3
 molecular, 2-3
- PES (espectroscopia fotoelectrónica), 295
- Peso
 atómico, 46-48, 87-88, 257
 densidad vs., 17
 molecular, 46
- Pesos
 atómicos, 46-48, 87-88, 257
 fórmulas, 87-89
 composición porcentual a partir de, 88-89
 masa molar y, 92
 moleculares, 46, 87-88
 punto de ebullición y, 443
- PET (polietilentereftalato), 500, 508
 Petróleo, 196, 1061
 pH, 675-79
 cálculo a partir de la constante de disociación ácida, 684-88
 cálculo de la constante de disociación ácida a partir de, 682-83
 curva de titulación, 730
 de disoluciones amortiguadoras, 724-27
 de fluidos biológicos, 677
 de sustancias comunes, 676
 efectos de las sales sobre, 695-99
 medición, 678-79
 solubilidad y, 742-45
- pH metro, 678, 891
 Piedra caliza. *Véase* Carbonato de calcio (piedra caliza)
 Pigmentos para pinturas, 254
 Pipetas, 16-17
 Pireno, 1070
 Piridina, 691, 1045
 Pirimidinas, 1101
 Piritita de hierro (oro de los tontos), 459, 950
 Pirometalurgia, 984-87
 de hierro, 985-86
 formación de acero, 986
- Placas de película fotográfica, 909
 Planck, Max, 215-16
 Plano nodal, 374
 Plantas de energía para la quema de carbón, 491
- Plásticos, 499-505
 policarbonato, 500
 reciclado, 501
 termoestable, 499, 508
- Plastificantes, 504
 Plata (Ag), 50, 303, 992
 en la nanoescala, 515
 fina, 527-28
 oxidación de la, 140
 propiedades electrónicas, 484
 reacción con el cobre, 140-41
- Platino(II), 1018
 Platón, 38
 Plomo (Pb), 50, 790, 965
 Plomo-206, 905, 907
 Plutonio (Pu), 51, 240, 903
 Plutonio-239, 914, 917
 pOH, 678
- Polaridad
 de enlaces, 307-14, 353-55
 electronegatividad y, 308-10
 molecular (enlaces), 353-55
 reacciones de transferencia de protones y, 669-70
 solubilidad y, 536
- Polarizabilidad, 441
 Poliacetileno, 516
 Poliacrilonitrilo, 522
 Policarbonato, 500
 Policloropreno, 522
 Poliestireno, 500
- Polietileno, 67, 499-500, 841
 de alta densidad (HDPE), 503
 de baja densidad (LDPE), 503
 propiedades, 502
- Polietilentereftalato (PET), 500, 508
 Polifosfato, 514
 Polimerización, 499
 por adición, 499-500
 por condensación, 501-2
- Polímero de conducción, 516
 Polímeros, 499-505, 841
 automóvil de plástico, 506
 biopolímeros, 1080
 α -, 501
 conductores, 516
 de condensación, 500, 841
 de importancia comercial, 500
 de ingeniería, 506
 elastómeros, 499
 entrecruzamiento de, 504
 estructura y propiedades físicas, 502-5
 fabricación, 499-502
 por adición, 500, 841
 tipos, 499
- Polinucleótido, 1091
 Polipéptidos, 1082-84
 Polipropileno, 500
 Polisacáridos, 1088-89
 Politetrafluoroetileno (Teflón), 790, 941
- Poliuretano, 500
 Polonio (Po), 282, 948
 Polonio-218, 921
 Póquer, como una analogía de los microestados, 812
- Porcentaje
 de ionización, 683-84, 686-88
 de masa, 542
- Porfirinas, 1021
 Positron, 897
 Rotasio (K), 238, 277
 prueba a la flama, 278
 reacción con agua, 277
- Rotasio-40, 919, 922-23, 927
 Potencial de celda (E_{celda}), 855
 estándar, 855-60
- Potenciales
 de media-celda, 856-60
 de reducción estándar (media celda), 856-60
- Pozos cuánticos, 514
 ppb (partes por billón), 542
 PPE (éter de polifenileno), 506
 ppm (partes por millón), 542, 769
- Praseodimio, 239
 Precipitación, 124-28
 de compuestos iónicos, 737
 reglas de solubilidad, 124-26
 de iones, 750-53
 ecuaciones iónicas, 127-28
 reacciones de intercambio (metátesis), 126-27
 selectiva, 751-53
- Precipitado, 124
 Precisión, 20-21
 Prefijos
 compuestos binarios, 65
 griegos, 65, 1026
 hidro-, 64
 hipo-, 64
 meta-, 1069
 mono-, 65
 orto-, 1069
 para-, 1069
 per-, 62, 64
 sistema métrico, 14
- Preguntas
 de opción múltiple, 106
 en exámenes, tipos de, 106
- Presión, 395-98
 atmosférica, 176, 395-98
 estándar, 396
 constantes de equilibrio en términos de, 633-34
 crítica, 452
 de gases, 395-98
 de vapor, 453-56
 disminución, 546-48
 explicación en el nivel molecular de, 454
 punto de ebullición y, 455
 volatilidad, temperatura y, 454-55
- definición, 395
 diastólica, 398
 equilibrios y, 649-51
 fuerzas intermoleculares y, 439
 osmótica, 553
 masa molar a partir de la, 556
 parcial, 410-13
 fracciones molares y, 411-12
 procesos espontáneos y, 803
 real vs. comportamiento de gas ideal, 421
 sanguínea, 398
 sistólica, 398
 solubilidad y, 539-41
- Presiones parciales, 410-13
 cambios presión-volumen y, 651
 fracciones molares y, 411-12
- Presupuesto de dióxido de carbono, 794
 Priestley, Joseph, 944
- Primera energía de ionización, 264-65
 de metales alcalinotérreos, 279
 de metales vs. no metales, 272
 número atómico vs., 267
 tendencias periódicas en, 267-68
- Primera ley de la termodinámica, 170-73
 energía interna, 170-71
 funciones de estado, 172-73
 procesos endotérmicos y exotérmicos, 172
 relación entre calor y trabajo y los cambios en la energía interna, 171-72
- Principio
 de exclusión de Pauli, 233-34
 de incertidumbre, 223-24
 medición y, 225
- Principio de Le Châtelier, 648-56
 cambio en la concentración de reactivos o productos, 648-49
 cambios de temperatura, 651-54
 cambios de volumen y presión, 649-51
 control de emisiones de óxido nítrico y, 656
 efectos sobre catalizadores, 654-56
- Probabilidad, entropía y, 812
 Procesador Pentium 4, 490
- Proceso
 Bayer, 988, 1004
 de cal-carbonato, 788
 Haber (Haber-Bosch), 630-31, 890
 cambios en la energía libre, 826, 828
 efectos de la temperatura, 642
 efectos del volumen y la presión sobre, 646
 hidrógeno y, 937
 nitrógeno y, 953
 Hall-Héroult, 989

- irreversible, 804-6
- isotérmico, 805-6, 808
- Chitwald, 955
- reversible, 804-6
- sol-gel, 494
- Procesos
 - endotérmicos, 172, 175, 530-31, 651-52
 - espontáneos, 180, 802-6
 - críticos para, 804
 - energía libre y, 820
 - formación de disoluciones y, 531-32
 - presión y, 803
 - procesos exotérmicos y, 530, 532
 - reacciones de oxidación-reducción, 851, 862-63
 - reversibles e irreversibles, 804-6
 - temperatura y, 803
 - exotérmicos, 172, 175, 651-53
 - espontaneidad y, 530, 532
 - formación de disoluciones y, 530-31
- Producto iónico, 694
- iónico del agua, 674-75
- Productos, 80
 - cálculo de cantidades de, 100-2
 - a partir del reactivo limitante, 104-5
 - cambio de entalpía y estado de, 178-79
 - cambio en la concentración de, 648-49
 - de consumo, agentes quelatantes y, 1020
 - estados de, 83
 - químicos de uso doméstico, 4
- Prolina, 1081
- Propagación de ondas, 212
- Propano, 66-67, 394, 433, 452, 1055
 - combustión del, 86, 191, 823-24
 - en el gas natural, 196
 - entropías molares del, 817
 - estados del, 439
 - propiedades, 441
 - rotación en torno a enlaces sencillos carbono-carbono, 1057
 - temperatura y presión críticas, 452
- Propanol, 536, 836
- Propanona (acetona), 478, 536, 570-571, 1071, 1073-1074
- Propeno (propileno), 386, 1063
- Propiedad, 2
- Propiedades, 681-82
 - ácido-base, de sustancias orgánicas, 1054
 - coligativas de las disoluciones, 546-56
 - de disoluciones electrolíticas, 554
 - determinación de la masa molar a través de las, 555-56
 - disminución del punto de congelación, 550-51
 - elevación del punto de ebullición, 549
 - ósmosis, 551-55
 - reducción de la presión de vapor, 546-48
 - de materiales metálicos, 493
 - electrolíticas de disoluciones acuosas, 120-21
 - extensivas, 10
 - físicas, 9, 37
 - intensivas, 10
 - químicas, 9, 37
- Propiedades periódicas de los elementos, 254-95
 - afinidades electrónicas, 270-71
 - carga nuclear efectiva (Z_{ef}), 257-60
 - energía de ionización, 264-70
 - configuraciones electrónicas de iones y, 268-70
 - tendencias periódicas, 267-68
 - variación en sucesivas, 266-67
 - metales, 272-74
 - metaloides, 276
 - no metales, 274-76
 - radios atómicos, 259-64
 - tendencias periódicas, 262-63
 - radios iónicos, 259-64
 - química biológica y, 265
 - tendencias periódicas, 263-64
 - tendencias de grupo de metales activos, 276-81
 - metales alcalinos (grupo 1A), 276-79
 - metales alcalinotérreos (grupo 2A), 279-81
 - tendencias de grupo de no metales, 281-86
 - gases nobles (grupo 8A), 284-86
 - grupo del oxígeno (grupo 6A), 282-83
 - halógenos (grupo 7A), 283-84
 - hidrógeno, 281-82
- Propileno, 386, 1063
- Propionato
 - de metilo, 1075
 - de sodio, 1075
- Proporciones múltiples, ley de las, 39
- Protactinio-234, 900
- Protección
 - catódica, 875-76
 - contra la corrosión en automóviles, 790, 791
- Proteínas, 1080-85
 - aminoácidos, 1080-82
 - cadena lateral, 1081-82
 - comportamiento anfótero, 703
 - como enzimas, 609
 - definición, 1080
 - estructura de, 1084-85
 - estructura del ADN y síntesis de, 1093
 - fibras, 1085
 - globulares, 1022, 1085
 - metabolismo de, 193-94
 - polipéptidos y, 1082-84
- Protio, 935
- Protocolo de Montreal sobre sustancias que agotan la capa de ozono, 775
- Protocolos de Kyoto, 767
- Protones, 42-43, 894-95, 897
 - masa de, 43
 - relación neutrones a protones, 898-90
- Proust, Joseph Louis, 8
- Proyecto Manhattan, 915
- Pruebas a la flama, 278
- "Prueba de esfuerzo" de talio, 894
- Puente
 - Golden Gate, 626
 - salino, 852-53, 868
- Punto
 - crítico (C), 456-57
 - de congelación, 457
 - de ebullición normal, 455, 827
 - de equivalencia de una titulación, 150, 730, 734
 - pH y, 732-33
 - de fusión normal, 457
 - de red, 460
 - final de la titulación, 151, 732
 - triple, 457
- Punto(s)
 - de ebullición
 - de gases nobles, 442
 - de halógenos, 442
 - de metales, 993
 - fuerzas intermoleculares y, 439-41
 - normal, 455, 827
 - peso molecular y, 443
 - presión de vapor y, 455
 - cuánticos, 115, 514
 - de fusión, 457
 - de metales, 993
 - de sólidos, 460
 - fuerzas intermoleculares y, 440
 - normales, 457
- Purificación del agua, 786-87, 790-92
- Purinas, 1101
- Putrescina, 694
- PVC (cloruro de polivinilo), 500, 504, 665, 941
- Pyrex, 968
- Química
 - biológica. *Véase* Bioquímica
 - como ciencia central, 3
 - definición, 1
 - descriptiva, 932
 - estudio de la, 2-4
 - razones para, 3-4
 - industria química y, 4
 - lenguaje de la, 3-4
 - perspectiva atómica y molecular, 2-3
- Química nuclear, 51, 892-929
 - cambios de energía en reacciones nucleares, 911-13
 - energía de enlace nuclear, 912-13
 - definición, 893
 - desintegración radiactiva, 895-98
 - tipos de, 896-98
 - velocidades de, 903-8
 - efectos biológicos de la radiación, 919-23
 - dosis y, 920
 - radón, 921
 - terapéutica, 894, 910, 922
 - fisión, 913-17
 - desechos de, 917
 - reactores que usan, 915-17
 - fusión, 913, 918
 - partículas elementales, 894-95
 - patrones de estabilidad nuclear
 - números de nucleones pares vs. nones, 901
 - números mágicos y, 901
 - relación neutrones a protones, 898-900
 - serie radiactiva (serie de desintegración nuclear), 900
 - radioactividad, 894-98
 - detección de, 908-10
 - transmutaciones nucleares, 901-3
 - tratamiento contra el cáncer con, 894, 922
- Química orgánica, 66, 1050-1103
 - características generales de moléculas orgánicas, 1052-54
 - compuestos con el grupo carbonilo
 - ácidos carboxílicos, 1074-77
 - aldehídos y cetonas, 1073-74
 - aminas y amidas, 1077-78
 - ésteres, 1074-77
 - grupos funcionales, 1053, 1070-78
 - ácidos carboxílicos y ésteres, 1074-77
 - alcoholes, 1072-73
 - aldehídos y cetonas, 1073-74
 - aminas y amidas, 1077-78
 - éteres, 1073
 - hidrocarburos, 66-67, 1054-55
 - alquenos, 1062-66
 - alquinos, 1064-66
 - aromáticos, 1054, 1068-70
 - como contaminantes, 1070
 - de cadena lineal, 1057
 - de cadena ramificada, 1057
 - saturados (alcanos), 66-67, 1054-62
 - quiralidad en, 1078-79
- Química verde, 788-92
 - automóviles con protección contra la corrosión, 790-91
 - disolventes y reactivos, 789-90
 - lavado en seco, 790
 - principios de la, 788-89
 - purificación del agua, 790-92
- Químicos, los diez más producidos, 4
- Quimiluminiscencia, 591
- Quinina, 694, 1102
- Quiral, 1029-30
- Quiralidad
 - en aminoácidos, 1085
 - en química orgánica, 1078-79
 - en sistemas vivos, 1085
 - homo-, 1085
- Rad (dosis de radiación absorbida), 920
- Radiación, 185
 - alfa (α), 41, 895-97, 919-20
 - beta (β), 41, 896-97, 919
 - de cuerpo negro, 215
 - de fondo, 920
 - efectos biológicos de, 919-23
 - dosis y, 920
 - radón, 921
 - terapéutica, 894, 910, 922
 - electromagnética, 212-13
 - gamma (γ), 41, 213, 896-97, 919, 922
 - terapéutica, 922
 - infrarroja, 212-13
 - ionizante, 919
 - monocromática, 218
 - no ionizante, 919
- Radioactividad, 41, 894-98
 - detección, 908-10
- Radical hidroxilo, 797, 919
- Radicales libres, 919
- Radio
 - atómico
 - de enlace (radio covalente), 261
 - de no enlace, 261
 - covalente (radio atómico de enlace), 261
 - de van der Waals (radio atómico de no enlace), 261
 - metálico, 289
 - Radio-226, 896, 926
 - Radioisótopos, 895, 921
 - Radionúclidos, 895
- Radios
 - atómicos, 259-64
 - de no enlaces (van der Waals), 261
 - enlaces (covalentes), 261
 - longitudes de enlace y, 261-62
 - tendencias periódicas, 261, 262-63
 - iónicos, 259-64
 - química biológica y, 265
 - tendencias periódicas, 263-64
- Radioterapia, 894, 910, 922
- Radionucléidos, 910
 - aplicaciones médicas de, 910
- Radón, 239, 284, 921, 938
- Radón-222, 921
- Raíz de la velocidad cuadrática media (rms), 415, 417

- R-Albuterol, 1079
- Rayos
catódicos, electrones y, 39-41
X, 212, 213, 218, 236
- RBE (efectividad biológica relativa), 920
- RDX (ciclotrimetilentrinitramina), 338
- Reacción
Baeyer-Villiger, 797
bimolecular, 598, 600
de condensación, 494-95, 959, 1073
de descarboxilación, 838
de desproporción, 889, 948
de la termita, 172, 206, 927
Friedel-Crafts, 1069
níquel-ácido, 533
termolecular, 598
- Reacciones, 10, 79, 573
ácido-base, 128-35. *Vea también*
Equilibrios ácido-base
con formación de gases, 134-35
electrolitos, 131-32
fase gaseosa, 669-70
reacciones de neutralización y
sales, 132-34
agua y, 119
análisis, 143
bimoleculares, 598, 600
calor de, 177
cambios de entropía, 813-14, 817-19
de adición
de alquenos y alquinos, 1065-66
mecanismo de, 1066-68
de alcanos, 1061
de carbonilación, 1075
de combinación, 84-86
de combustión, 86-87
con oxígeno, 934
de alcanos, 1061
ecuaciones balanceadas, 86-87
de condensación, 959, 1073
con alcohol, 1075
de descarboxilación, 838
de descomposición, 84-86
de desplazamiento, 138-39
de desproporción, 948
de intercambio (metátesis), 126-27
de la termita, 172, 206
de metátesis, 126-27
de neutralización, 132-34
escritura de ecuaciones químicas
para, 133-34
uso de relaciones de masa en, 150
de primer orden, 586-87, 590-91
de oxidación, 86
de oxidación-reducción (redox),
135-42, 843-46
balanceo, 846-50
balanceo de disoluciones básicas,
849-50
corrosión, 874-76
corrosión del hierro, 874-76
de desproporción, 889, 948
definición, 135
del nitrógeno, 611
ecuaciones molecular y iónica
neta, 140
en baterías, 870-71
en celdas voltaicas, 851-54
energía libre y, 862-64
espontaneidad de, 851, 862-63
método de las medias reacciones,
846-49
movimiento de electrones en,
844-46, 848, 854
números de oxidación (estados de
oxidación), 137-38
oxidación de metales por medio
de ácidos y sales, 138-40
serie de actividad y, 140-42
de primer orden, 582, 586-87, 590-91
vida media de, 589-91
de segundo orden, 588-89, 591
de sustitución, 1069
de transferencia de protones, 669-70
elementales, 597-98, 599-600
leyes de velocidad de, 599-600
en cadena, 914
endotérmicas, 172, 175
entalpías, 177-79, 326-28
espontaneidad de. *Vea* Procesos
espontáneos
exotérmicas, 172, 175
formación de disoluciones y, 533-34
Friedel-Crafts, 1069
mecanismos de. *Vea* Mecanismos de
reacción
no espontáneas, 830
nucleares. *Vea* Química nuclear
predicción, dirección de, 644-45
que involucran no metales, 923-34
quimiluminiscencia, 591
redox, 843-44
tendencias periódicas y, 933-34
termoleculares, 598
termonucleares, 918
unimoleculares, 598
velocidades de. *Vea* Velocidades de
reacción
vida media, 589-91
volúmenes de gases en, 408-10
- Reacciones acuosas. *Vea también*
Estequiometría de
disoluciones; Disoluciones
acuosas
de iones, 750-53
molaridad, 543-46
oxidación-reducción, 135-42
definición, 135
ecuaciones molecular y iónica
neta para, 140
números de oxidación (estados de
oxidación), 137-38
oxidación de metales por medio
de ácidos y sales, 138-40
series de actividad y, 140-42
precipitación, 124-28
ecuaciones iónicas, 127-28
reacciones de intercambio
(metátesis), 126-27
reglas de solubilidad de
compuestos iónicos, 124-26
reacciones ácido-base, 128-35
con formación de gas, 134-35
electrolitos, 131-32
reacciones de neutralización y
sales, 132-34
selectiva, 751-53
- Reactividad, patrones de, 84-87
reacciones de combinación y de
descomposición, 84-86
reacciones de combustión, 86-87
- Reactivos, 80
cálculo de cantidades de, 100-2
cambio de entalpía y estado de,
178-79
cambio en la concentración de, 648-49
en exceso, 106
estado físico, 574
estados, 83
limitantes, 102-7
rendimiento teórico, 105-7
- Reactor de fisión nuclear, 915
- Reactores nucleares, 915-17
- Reconocimiento de patrones, 58
- Red
cristalina, 460
eléctrica, 176, 879-81
- Reducción. *Vea* Reacciones de
oxidación-reducción (redox)
- Reemplazo de válvulas, 508
- Refinación, 984-85, 1061
por zonas, 966
- Refrigerante, dióxido de carbono
como, 963
- Regla del octeto, 299
excepciones, 322-25
- Regla(s)
de Hund, 235-38
de Trouton, 839
de Slater, 260
de solubilidad para compuestos
iónicos, 124-26
- Reinitzer, Frederick, 510
- Rejilla de difracción, 465
- Relación
cantidad-volumen, 400-1
de neutrones a protones, 898-90
presión-volumen, 399-400
- Relojes, 513
- rem (roentgen equivalente en el
hombre), 920
- Remsen, Ira, 10
- Rendimiento
porcentual, 105
real, 105
teórico, 105-7
- Representaciones de contorno, 230,
232
- Requerimientos
físicos de biomateriales, 507
químicos de biomateriales, 507
- Resonancia
de espín electrónico (ESR),
252-53
magnética nuclear (NMR), 236
- Resta, cifras significativas y, 23
- Retinal, 367
- Ribonucleasa A, 1103
- Ribosa, 1091
- Rodopsina, 367
- Rojo ocre, 1040
- Romer, Ole, 214
- Roosevelt, Franklin D., 915
- Rowland, F. Sherwood, 774
- Royal Institution of Great Britain's
Faraday Museum, 515
- Rubidio, 239, 277
- Rubidio-87, 919
- Rueda de color, 1032
- Rutherford, Daniel, 952
- Rutherford, Ernest, 41-42, 218-19, 257,
901
- Rutilo, 475-76
- Sacarosa, 78, 298, 1087-88
conductividad de una disolución de,
120, 122
deshidratación de, 951
factor de van't Hoff, 554
reacción con ácido sulfúrico, 951
- Sal de mesa. *Vea* Cloruro de sodio
- Sal yodada, 942
- Sales ácidas, 694
- Sales clorato, 943
- Sales de Epsom, 113
- Sales hipoclorito, 943
- Sales normales, 696
- Sales. *Vea también* Cloruro de sodio
ácido, 694
clorato, 943
- de metales de transición, 1000
definición, 132
disolución de, 813
electrólisis de sales fundidas, 877
hidrólisis ácida de, 705
hipoclorito, 943
nombres, 1025
normales, 696
oxidación de metales por medio de,
138-40
reacciones ácido-base y, 132-34
relación solubilidad-pH, 746, 748
yodadas, 942
- Salinidad del agua de mar, 783
- Salitre, 952
chileno, 952
- Sangre
como disolución amortiguadora,
723, 729
intervalo de pH, 677
- Saponificación, 1076
- Saturno, 281
- Schrieffer, Robert, 497
- Schrödinger, Erwin, 224
- Seaborg, Glenn, 51
- Seaborgio, 51
- Secuencia de la proteína, 1101
- Seguimiento a la glucosa, 102
- Segunda
energía de ionización, 265
Ley de la termodinámica, 808-9
- Segundo orden general, 582
- Selenio (Se), 948-50
- Semiconductor GaAs (arsenuro de
galio), 39
- Semiconductores, 276, 482, 484-93
chip de silicio, 489
compuestos, 484-86
conversión de energía solar, 489-91
de tipo *n*, 488, 491
diodos de emisión de luz, 492-93
dopado, 488
elementales, 484, 486
en la nanoscala, 513-14
estructura de banda, 484
silicio en, 966
tipo *n*, 488, 491
tipo *p*, 488, 491
transistores, 490
- Separación de iones, 750-53
- Serie
de desintegración nuclear, 900
de Paschen, 252
espectroquímica, 1036
isoelectrónica de iones, 264
radiactiva (serie de desintegración
nuclear), 900
- Serie de actividad, 140-42, 863
- Serina, 1082
- Seven Up, 280
- Shockey, William, 497
- S-Ibuprofeno, 1079
- Siderita, 964
- Sideróforo, 1024
- Silicatos, 326, 493, 966-68
- Silice
amorfo, 495
reacción con ácido fluorhídrico, 942
- Silicio (Si), 6, 276, 466, 480, 491, 525,
874, 965, 992
dopado, 488
estructura, 485
presencia en la naturaleza y
preparación, 966
propiedades electrónicas, 484
semiconductor, 276, 489
símbolo de Lewis, 299

- Siliciuro de manganeso, 979
 Silicones, 969
 Sigma (σ), símbolo, 191
 Símbolos
 de Lewis, 298-99
 de reciclado, 501
 químicos, 6
 Singas (gas de síntesis), 196-97
 Sinterizar, 494
 SiO₂, 484, 968
 Sistema, 168
 abierto, 168
 aislado, 168
 amortiguador ácido carbónico-bicarbonato, 729
 cerrado, 168
 métrico, 13-14
 Sistema Internacional de Unidades. *Vea* Unidades SI
 Sistemas
 biológicos, compuestos de fósforo en, 959-60. *Vea también* Bioquímica; Sistemas vivos
 epóxicos, 962
 Sistemas vivos. *Vea también* Bioquímica
 hierro en, 1024
 metales y quelatos en, 1021-24
 quiralidad en, 1085
 radiación en, 919-23
 Sitio activo, 609
 Sleight, A. W., 497
 Smalley, Richard, 468
 Sobreenfriamiento, 452
 Sobrehidratación, 147
 Sociedad Estadounidense de Química, 51
 Sodio (Na), 277, 460
 carga nuclear efectiva, 258
 configuración electrónica condensada, 258
 configuración electrónica, 237
 electrometalurgia, 988-89
 iones de, 54
 prueba a la flama, 278
 punto de fusión, 469
 reacciones del
 con agua, 277
 con cloro, 299-305
 símbolo de Lewis, 299
 Sol, 494
 como fuente de energía, 892, 893
 Soldadura, 945
 Sólido amorfo, 459-60
 Sólidos, 5
 amorfo, 459-60
 comparación molecular de líquidos y, 438
 concentración de, 639
 cristalinos, 438-39, 458-60
 entropía de, 816
 de red covalente, 464, 466-67
 enlaces en, 464-69
 estructuras, 458-64
 celdas unitarias, 460-61
 cloruro de sodio, 461-63
 empaquetamiento compacto de esferas, 463-64
 fuerzas de atracción intermoleculares, 438
 iónicos, 464, 467
 en agua, 529, 813
 masivos, 483
 metálicos, 464, 467-69
 moleculares, 464-66
 propiedades, 438
 Solubilidad, 124, 534-35, 741-50
 anfoterismo y, 748-50
 constante del producto de solubilidad *vs.*, 738-40
 constante del producto de solubilidad y, 738-40
 de sustancias orgánicas, 1054
 efecto del ion común y, 741-42
 efectos de la presión sobre la, 539-41
 efectos de la temperatura sobre la, 541
 formación de iones complejos y, 745-48
 interacciones soluto-disolvente y, 536-39
 molar, 738
 pH y, 742-45
 Solución de problemas, 89
 procedimiento, 149
 Solutos, 120, 528
 molaridad para calcular gramos de, 146
 sólidos, 541
 titulación para determinar la cantidad de, 152
 Solvatación, 122, 529
 Sosa
 cáustica (NaOH)
 titulación de ácido acético con, 733-37
 titulación de ácido clorhídrico con, 730-33
 para lavandería, 963
 Stern, Otto, 234
 STM (microscopía de escaneo por efecto de túnel), 36
 Subcapa, 227-28
 Subíndice, coeficiente *vs.*, 81
 Sublimación, 449, 458
 calor de, 450
 Subóxido de carbono, 979
 Subsaliciato de bismuto, 285
 Sufijo
 -ico, 59, 64
 -ilo, 60
 -ito, 61, 64
 -oso, 59, 64
 -uro, 62, 64-65
 Sulfato
 de calcio, 413
 de cobre, 1004
 de cobre(II), 875
 de cobre(II) pentahidratado, 533, 1004
 de magnesio, 530
 de sodio, disociación del, 122
 ferroso, 796
 Sulfato, 952
 de hidrógeno, 952
 Sulfato de calcio, 777
 Sulfatos, 950-51
 de hidrógeno, 671, 950-51
 Sulfuro
 de dimetilo, 950
 de hidrógeno, 134, 394, 622, 950
 temperatura y presión críticas del, 452
 de hierro(II), 950
 de zinc, 909
 Sulfuros, 277, 950
 insolubles en ácidos, 754
 insolubles en bases, 754
 Suma, cifras significativas en la, 23
 Superconductividad, 495-98
 a temperatura alta, 497
 Superconductores, 495-98
 cerámicos, 497-98
 Superóxido de potasio, 948
 Superóxidos, 948
 Surfactante alquilsulfonato lineal (ASL), 959
 Sustancia, 5-6
 no volátil, 546
 volátil, 546
 Sustancias
 orgánicas, estabilidad de, 1053
 puras, 5-6
 cristalinas, 816
 Sustratos, 609
 Suturas, disolución, 510
 Szilard, Leo, 915
 Tabla periódica, 6, 48-51
 cargas iónicas y, 56
 configuraciones electrónicas y, 240-43
 desarrollo de, 256-57
 elementos
 metálicos o metales, 50
 no metálicos o no metales, 50
 transuránicos, 51
 grupos, 50
 metaloides, 50
 periodos, 50
 Talco, 967
 Talio (Tl), 625
 Talio-201, 894, 910
 Taunsonia, 475
 Taxol, 340, 342
 Tecnecio, 256
 Tecnecio-99, 910
 Técnica del bulbo de Dumas, 430
 Teflón (politetrafluoretileno), 790, 941
 Tejido artificial, 509-10
 Telurio (Te), 282, 948-50
 Teluro de cadmio, 524
 Temperatura
 absoluta, 595
 cambio de entalpía estándar, constante de equilibrio y, 824-26
 color como función de la, 215
 corporal, 185
 crítica, 452
 Curie, 1002
 de la atmósfera, 768
 de la superficie terrestre, 780-81
 de Néel, 1002
 de superconducción, transición, 495
 energía cinética y, 594
 energía libre de Gibbs y, 824-26
 entropía y, 816
 equilibrios y, 651-54
 espontaneidad de reacción y, 825-26
 fusión y, 918
 presión de vapor y, 454-55
 procesos espontáneos y, 803
 real *vs.* comportamiento de gas ideal y, 421
 regulación en seres humanos, 185
 solubilidad y, 541
 unidades SI, 15-16
 velocidades de reacción y, 574, 591-97
 ecuación de Arrhenius para, 594-95
 energía de activación, 592-94, 595-97
 modelo de colisiones, 592
 orientación de factor, 592, 593
 velocidades moleculares y, 414-15
 volumen y, 400
 y presión estándar (TPS), 403
 Tendencias periódicas, 932-33
 en la primera energía de ionización, 267-68
 en radios atómicos, 262-63
 en radios iónicos, 263-64
 Tensión superficial, 448
 Teoría, 13
 atómica de la materia, 38-39
 BCS, 497
 cinética molecular, 414-16
 leyes de los gases y, 415-16
 cuántica, 211, 218
 de Werner, 1014-16
 del campo cristalino, 1033-41
 colores y, 1036, 1040
 configuraciones electrónicas de complejos octaédricos, 1037-38
 orbitales *d* y, 1034-35
 del orbital molecular, 368
 de compuestos de coordinación, 1038
 de metales, 1000
 para complejos tetraédricos y cuadrados planos, 1038-41
 Teoría del enlace de valencia, 355-57
 modelo RPECV y, 355, 357, 360
 orbitales híbridos y, 357-62
 enlaces *p* y, 362-68
 que involucra orbitales *d*, 360
 sp, 357-58
 *sp*² y *sp*³, 358-60
 TEP (tomografía de emisión de positrones), 910
 Tercera ley de la termodinámica, 816-17
 Termodinámica, 166, 800-41
 definición, 802
 energía libre de Gibbs, 819-31
 cambios de energía libre estándar, 822-24
 constante de equilibrio y, 826-31
 espontaneidad y, 820
 temperatura y, 824-26
 entropía, 806-17
 absoluta, 817, 818
 de expansión, 808
 de reacciones, 817-19
 interrelación molecular de, 809-17
 microestados y, 811
 probabilidad y, 812
 temperatura y, 816
 transferencia de calor y temperatura relacionadas con, 808-9
 vida y, 815
 estadística, 810
 primera ley, 170-73
 calor y trabajo relacionados con cambios de energía interna, 171-72
 energía interna, 170-71
 funciones de estado, 172-73
 procesos endotérmicos y exotérmicos, 172
 procesos espontáneos, 802-6
 presión y, 803
 reversibles e irreversibles, 804-6
 temperatura y, 803
 segunda ley, 808-9
 tercera ley, 816-17
 Termoplásticos, 499, 508
 Termoquímica, 164-209
 calorimetría, 179-84
 bomba (volumen constante), 183-84
 capacidad calorífica y calor específico, 179-81
 presión constante, 182-83
 de los alimentos, 193-95
 de los combustibles, 195-97
 definición, 166
 energía y, 166-69
 cinética y potencial, 166-67
 combustibles fósiles, 196-97
 nuclear, 197
 sistema y entorno, 168
 solar, 197-98

- transferencia, 168-69
- unidades de, 167-68
- entalpías, 174-77
 - de formación, 188-93
 - de reacción, 177-79, 190-93
 - definición, 175
 - procesos espontáneos y, 180
 - ley de Hess, 184-88
 - primera ley de la termodinámica, 170-73
 - calor y trabajo relacionados con cambios de energía interna, 171-72
 - energía interna, 170-71
 - funciones de estado, 172-73
 - procesos endotérmicos y exotérmicos, 172
- Termósfera, 768
- Tetraceno, 391, 1070
- Tetracloroetileno, 790
- Tetracloruro
 - de carbono, 407, 539, 941
 - constantes molales de la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación, 549
 - reacción con hexano, 531
 - de silicio, 72
 - de titanio, 884
- Tetraetilplomo, 1062
- Tetrafluoruro
 - de azufre, 390
 - de xenón, 939
- Tetrahidrofurano (THF), 1073
- Tetróxido de dinitrógeno, 628-29, 884
- THF (tetrahidrofurano), 1073
- THMs (trihalometanos), 791
- Thomson, J. J., 40, 41, 42, 218
- Thomson, William (Lord Kelvin), 400
- Tiempo
 - de residencia atmosférica, 590
 - velocidades de reacción y, 577, 585-91
- Tierra, 432, 766
 - elementos en la corteza de la, 6
 - temperatura superficial de la, 780-81
- Timine, 477, 1091, 1092
- Tiocianato de amonio, 172
- Tinjar, 185
- Tirosina, 1051, 1082
- Titán (luna), 281, 428
- Titanic*, sacar a flote el, 890
- Titanio, 992
- Titinas, 1085
- Titulaciones, 150-54
 - ácido-base, 730-37
 - de ácidos polipróticos, 737
 - débiles, 733-37
 - fuertes, 730-33
 - ácido fuerte-base fuerte, 730-33
 - punto de equivalencia de, 150
 - punto final de, 151
- TNT (trinitrotolueno), 328, 955
- Tokamak, 918
- Tolueno (metilbenceno), 466, 548, 789, 1062, 1068
- Tomografía de emisión de positrones (TEP), 910
- Torio-232, 919
- Torio-234, 895, 900
- Tornados, 392, 393
- Tomasol, 132, 668, 678
- Torr, 396
- Torrucelli, Evangelista, 396
- Tortveitita, 966
- Estación, 984
- TPS (temperatura y presión estándar), 403
- Trabajo, 166
 - cambio de energía interna y, 171-72
 - eléctrico, 176
 - mecánico, 176
 - presión-volumen, *P-V* (trabajo mecánico), 174-75, 176
 - reversibilidad y, 168-69
- trans*-2,3-dicloro-2-buteno, 1066
- trans*-2-buteno, 1063
- Transbordador espacial, 800-1, 873, 943
 - Columbia, 943
- Transferencia de electrones, 288, 299-300
- Transferrina, 1024
- Transición
 - d-d*, 1035, 1040
 - de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM), 1040, 1047
 - de transferencia de carga de metal a ligando (TCML), 1040
 - de transferencia de carga, 1040
 - TCLM, 1040, 1047
- Transistor, 489, 490
- de efecto de campo (FET), 516
- de efecto de campo de semiconductor óxido metálico (MOSFET), 490
- Transmutaciones nucleares, 901-3
- Transplatino, 388
- Transporte activo, 555
- Traslape de orbitales, 355-57, 486
 - espacio de banda y, 486
- Trayectoria libre media
 - de metales, 515
 - difusión y, 419-20
- Trenes, de alta velocidad, 496
- Treonina, 1082
- Tricloruro de fósforo, 957
- Triesteirina, 193
- Trifluorometilacetilacetato (tfac), 1046
- Trifluoruro de boro, 322-23
- Trifosfato de adenosina (ATP), 830, 840, 959, 1103
- Trihalogenuros de fósforo, 390
- Trihalometanos (THMs), 791
- Trimetilamina, 1077
- Trinitroglicerina, 198-99
- Trinitrotolueno (TNT), 328, 955
- Trióxido de azufre, 951
- Trióxido de dinitrógeno, 954
- Triplifosfato de sodio, 959, 1020
- Triptófano, 1081
- Tritio, 75, 935
- Tropopausa, 768
- Troposfera, 768, 775-83
 - compuestos de azufre y lluvia ácida, 776-78
 - monóxido de carbono, 778-79
 - óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico, 779-80
 - vapor de agua, dióxido de carbono y clima, 780-83
- Tuberías de gas, 409
- Tubos de rayos catódicos, 39, 40
- Tumor maligno, 922
- Tutankamen, 143
- Uhlenbeck, George, 233
- uma (unidad de masa atómica), 43, 47
- UNICEF, 960
- Unidad de masa atómica (uma), 43, 47
- Unidad formular, 88
- Unidad Térmica Inglesa (btu), 202
- Unidades SI, 13-17
 - base, 14
 - de longitud y masa, 14-15
 - de temperatura, 15-16
 - de velocidad, 16
- de volumen, 16
- densidad, 17
- derivadas, 16
- unidades base, 14
- Unión Internacional de Química, 1058
- Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), 50, 1058
- Uracilo, 1091
- Uranio (U), 240
 - isótopos del, 420, 895
- Uranio-233, 914
- Uranio-234, 895
- Uranio-235, 420, 895, 913-14, 915
- Uranio-238, 420, 895, 900, 905, 913, 917
 - abundancia del, 919
 - velocidad de desintegración, 903
- Urbain, C., 253
- Urea, 193, 623, 1052
- Vainilla, 1074
- Valina, 1081
- Valores energéticos, 193-95
- Válvula de St. Jude, 508
- van der Waals, Johannes, 422, 440
- Vanadio, 995
- Vancomicina, 18-19
- Vapor, 5, 394. *Vea también* Cases
 - de agua, 437
 - dima y, 780-83
- Vaporización
 - calor de, 449
 - entalpías de, 188
- Variables, cálculos que involucran muchas, 404
- Vehículos de combustible flexible (FFV), 18
- Velocidad
 - de la luz, 212, 214, 220
 - instantánea de una reacción, 577-78
 - molecular, distribuciones de, 414-15
 - promedio, 415
 - raíz de la velocidad cuadrática media (rms) vs. promedio, 415
 - rms, 415, 417
- Velocidades de reacción, 574-625
 - catálisis, 575, 605-12
 - enzimas, 575, 608-12
 - heterogénea, 606-8
 - homogénea, 605-6
 - concentración y, 574-75
 - cambio con el tiempo, 585-91
 - leyes de velocidad, 580-85
 - definición, 575
 - estequiometría y, 578-80
 - factores que afectan, 574-75
 - instantánea (velocidad inicial), 577-78
 - métodos espectroscópicos para medir, 580
 - para ácidos débiles y fuertes, 686
 - temperatura y, 574, 591-97
 - ecuación de Arrhenius para, 594-95
 - energía de activación, 592-94, 595-97
 - factor orientación en, 592-93
 - modelo de colisiones, 592
 - tiempo y, 577, 585-91
- Verde de bromocresol, 763
- Vida
 - media de reacciones, 589-91, 904
 - cálculos basados en, 905-8
 - entropía y, 815
- Vidrio, 459, 942, 968
 - de cobalto, 968
 - de cristal de plomo, 968
 - de cuarzo (vidrio de sílice), 459, 968
 - de sílice (vidrio de cuarzo), 459, 968
 - de soda-cal, 968
 - grabado, 943
- Vinagre, 1076
- Violeta de metilo, 679
- Viscosidad, 447-48
- Vista, química de la, 367
- Vitaminas
 - A (retinol), 538
 - B, 538
 - B₆, 564
 - C (ácido ascórbico), 132, 538, 566, 667, 689, 1054, 1074
 - D, 538
 - E, 538, 564
 - K, 538
 - solubles en agua, 538
 - solubles en grasas, 538
- Vitales, 515, 1012-13
- Vitriolo azul, 1004
- Volátil, 454
- Volatilidad, 454-55
- Volcanes, 775
- Volta, Alessandro, 868
- Volumen
 - conversiones que involucran, 27-29
 - de gases, 408-10
 - equilibrios y, 649-51
 - interconversión de molaridad, moles y, 145-46
 - ley de los volúmenes de combinación, 401
 - molar, 403
 - real vs. comportamiento de gas ideal y, 421
 - relación cantidad-volumen, 400-1
 - relación presión-volumen, 399-400
 - relación temperatura-volumen, 400
 - unidad SI de, 16
- von Hevesy, G., 253
- Vulcanización, 504-5, 950
- Waage, Peter, 631
- Wahl, Arthur, 51
- Watson, James, 465
- Watt (W), 202
- Werner, Alfred, 1015, 1047
- Wilkins, Maurice, 465
- Wöhler, Friedrich, 1052
- World Meteorological Organization/United Nations Environment Programme Scientific Assessment of Ozone Depletion, 19
- Xenón, 284, 285
- Yeso, 296
- Yodo (I), 50, 283-84, 940, 942
 - propiedades, 283
 - radio atómico de enlace, 261
- Yodo-131, 910, 922, 927
- Yoduro
 - de metilo, 443
 - de plomo, 124
 - de potasio, 124
 - de sodio, 942
- Zinc (Zn), 238
 - como agente reductor, 861
 - en disolución de Cu²⁺, 851-52, 854
 - en hierro galvanizado, 875
 - en protección catódica, 875
 - oxidación del, 140
 - reacción con ácido clorhídrico, 844-45
- Zincblenda, 467, 485
- Zinn, Walter, 915
- Zwitterion, 703, 1081

Iones comunes

Iones positivos (cationes)

1 +

Amonio (NH_4^+)
 Cesio (Cs^+)
 Cobre(I) o cuproso (Cu^+)
 Hidrógeno (H^+)
 Litio (Li^+)
 Plata (Ag^+)
 Potasio (K^+)
 Sodio (Na^+)

2 +

Bario (Ba^{2+})
 Cadmio (Cd^{2+})
 Calcio (Ca^{2+})
 Cobalto(II) o cobaltoso (Co^{2+})
 Cobre(II) o cuproso (Cu^{2+})
 Cromo(II) o cromoso (Cr^{2+})
 Estaño(II) o estanoso (Sn^{2+})
 Estroncio (Sr^{2+})
 Hierro(II) o ferroso (Fe^{2+})
 Magnesio (Mg^{2+})
 Manganeso(II) o manganeso (Mn^{2+})

Mercurio(I) o mercurioso (Hg_2^{2+})
 Mercurio(II) o mercurico (Hg^{2+})
 Níquel(II) (Ni^{2+})
 Plomo(II) o plumboso (Pb^{2+})
 Zinc (Zn^{2+})

3 +

Aluminio (Al^{3+})
 Cromo(III) o crómico (Cr^{3+})
 Hierro(III) o férrico (Fe^{3+})

Iones negativos (aniones)

1 -

Acetato (CH_3COO^- o $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$)
 Bromuro (Br^-)
 Cianuro (CN^-)
 Clorato (ClO_3^-)
 Cloruro (Cl^-)
 Dihidrógeno fosfato (H_2PO_4^-)
 Fluoruro (F^-)
 Hidrógeno carbonato o bicarbonato (HCO_3^-)
 Hidrógeno sulfito o bisulfito (HSO_3^-)

Hidróxido (OH^-)
 Hidruro (H^-)
 Nitrato (NO_3^-)
 Nitrito (NO_2^-)
 Perclorato (ClO_4^-)
 Permanganato (MnO_4^-)
 Tiocianato (SCN^-)
 Yoduro (I^-)

2 -

Carbonato (CO_3^{2-})
 Cromato (CrO_4^{2-})
 Dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
 Hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})
 Óxido (O^{2-})
 Peróxido (O_2^{2-})
 Sulfato (SO_4^{2-})
 Sulfuro (S^{2-})
 Sulfito (SO_3^{2-})

3 -

Arsenato (AsO_4^{3-})
 Fosfato (PO_4^{3-})

Constantes fundamentales*

Carga del electrón	e	$= 1.602176487 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Boltzmann	k	$= 1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Constante de Faraday	F	$= 9.64853399 \times 10^4 \text{ C/mol}$
Constante de los gases	R	$= 0.082058205 \text{ L-atm/mol-K}$ $= 8.314472 \text{ J/mol-K}$
Constante de Planck	h	$= 6.62606896 \times 10^{-34} \text{ J-s}$
Masa del electrón	m_e	$= 5.48579909 \times 10^{-4} \text{ uma}$ $= 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masa del neutrón	m_n	$= 1.008664916 \text{ uma}$ $= 1.674927211 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masa del protón	m_p	$= 1.007276467 \text{ uma}$ $= 1.672621637 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Número de Avogadro	N	$= 6.02214179 \times 10^{23} \text{ /mol}$
Pi	π	$= 3.1415927$
Unidad de masa atómica	1 uma	$= 1.660538782 \times 10^{-27} \text{ kg}$
	1 g	$= 6.02214179 \times 10^{23} \text{ uma}$
Velocidad de la luz	c	$= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$

*Las constantes fundamentales aparecen en el sitio web del National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología):
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>

Factores de conversión y relaciones útiles

Longitud

Unidad SI: metro (m)

$$\begin{aligned}1 \text{ km} &= 0.62137 \text{ mi} \\1 \text{ mi} &= 5280 \text{ ft} \\&= 1.6093 \text{ km} \\1 \text{ m} &= 1.0936 \text{ yd} \\1 \text{ in} &= 2.54 \text{ cm (exactos)} \\1 \text{ cm} &= 0.39370 \text{ in} \\1 \text{ Å} &= 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

Masa

Unidad SI: kilogramo (kg)

$$\begin{aligned}1 \text{ kg} &= 2.2046 \text{ lb} \\1 \text{ lb} &= 453.59 \text{ g} \\&= 16 \text{ oz} \\1 \text{ uma} &= 1.660538782 \times 10^{-24} \text{ g}\end{aligned}$$

Temperatura

Unidad SI: kelvin (K)

$$\begin{aligned}0 \text{ K} &= -273.15 \text{ °C} \\&= -459.67 \text{ °F} \\K &= \text{°C} + 273.15 \\^{\circ}\text{C} &= \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}) \\^{\circ}\text{F} &= \frac{9}{5} \text{ °C} + 32^{\circ}\end{aligned}$$

Energía (derivada)

Unidad SI: joule (J)

$$\begin{aligned}1 \text{ J} &= 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 \\1 \text{ J} &= 0.2390 \text{ cal} \\&= 1 \text{ C} \times 1 \text{ V} \\1 \text{ cal} &= 4.184 \text{ J} \\1 \text{ eV} &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

Presión (derivada)

Unidad SI: pascal (Pa)

$$\begin{aligned}1 \text{ Pa} &= 1 \text{ N}/\text{m}^2 \\&= 1 \text{ kg}/\text{m}\cdot\text{s}^2 \\1 \text{ atm} &= 101,325 \text{ Pa} \\&= 760 \text{ torr} \\&= 14.70 \text{ lb}/\text{in}^2 \\1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} \\1 \text{ torr} &= 1 \text{ mm Hg}\end{aligned}$$

Volumen (derivada)

Unidad SI: metro cúbico (m³)

$$\begin{aligned}1 \text{ L} &= 10^{-3} \text{ m}^3 \\&= 1 \text{ dm}^3 \\&= 10^3 \text{ cm}^3 \\&= 1.0567 \text{ ct} \\1 \text{ gal} &= 4 \text{ ct} \\&= 3.7854 \text{ L} \\1 \text{ cm}^3 &= 1 \text{ mL} \\1 \text{ in}^3 &= 16.4 \text{ cm}^3\end{aligned}$$

Índice de tablas y figuras útiles

Ácidos y bases fuertes comunes	Tabla 4.2
Configuraciones electrónicas de los elementos	Figura 6.31
Electronegatividades de los elementos	Figura 8.6
Entalpías de enlace promedio	Tabla 8.4
Espectro electromagnético	Figura 6.4
Grupos funcionales comunes en compuestos orgánicos	Tabla 25.4
Longitudes de enlace promedio	Tabla 8.5
Prefijos seleccionados que se utilizan en el sistema métrico	Tabla 1.5
Radios atómicos	Figura 7.7
Radios atómicos y iónicos	Figura 7.8
Reglas de solubilidad de algunos compuestos iónicos comunes en agua	Tabla 4.1
Resumen del comportamiento electrolítico de compuestos iónicos y moleculares solubles comunes	Tabla 4.3
Serie de actividad de metales	Tabla 4.5
Unidades fundamentales SI	Tabla 1.4

El libro proporciona las bases de la química moderna que todo estudiante necesita para su desarrollo profesional y como preparación para cursos de química más complejos. Asimismo, ofrece características que facilitan el aprendizaje y sirven de guía para que los alumnos adquieran una comprensión conceptual y las habilidades necesarias para solucionar problemas.

Los primeros cinco capítulos ofrecen una visión microscópica y fenomenológica de la química, mientras los últimos repasan la química de los no metales, los metales, la química orgánica y la bioquímica.

Entre otros temas, sobresalen en esta edición los siguientes:

- Química de materiales modernos.
- Química ambiental.
- Tratamiento de la estructura y enlace de los metales.
- Química nuclear.



MasteringChemistry® es el sistema de ejercicios y evaluaciones en línea más avanzado que usted encontrará para química; simula el entorno que un alumno encontraría al asistir a una asesoría con su profesor y le proporciona técnicas para resolver problemas. Apoya a los estudiantes de forma *individual* con retroalimentación específica, en función de sus errores, a través de medidas opcionales sencillas, las cuales se presentan en forma de cuadros de ayuda y los guían hacia la respuesta correcta; además, proporciona créditos parciales, da seguimiento a sus métodos y ofrece cientos de caminos diferentes hacia las soluciones.

En la página Web de este libro www.pearsoneducacion.net/brown encontrará apoyos importantes para el profesor.



Visítenos en:
www.pearsoneducacion.net

